

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

На правах рукописи

**МИН ХЕИН ХТЕТ**

**ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА И  
ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ**

Специальность 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких  
неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**  
на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Потапова Е.Н.

Москва - 2025

## Оглавление

|                                                                                          |           |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>ВВЕДЕНИЕ .....</b>                                                                    | <b>5</b>  |
| <b>ГЛАВА 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР .....</b>                                                 | <b>11</b> |
| 1.1 Особенности состава, структуры и свойства вяжущих материалов .....                   | 12        |
| 1.2 Получение сульфоалюминатного клинкера .....                                          | 19        |
| 1.3 Влияние различных факторов на процессы гидратация и .....                            | 28        |
| твердения сульфоалюминатного цемента .....                                               | 28        |
| 1.4 Свойства композиционного вяжущего с сульфоалюминатным цементом                       | 33        |
| 1.5 Выводы .....                                                                         | 42        |
| <b>ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ .....</b>                                     | <b>44</b> |
| 2.1 Материалы исследования .....                                                         | 44        |
| 2.2 Методы исследования.....                                                             | 47        |
| 2.2.1 Приготовление сырьевых смесей .....                                                | 47        |
| 2.2.2 Обжиг сырьевых смесей.....                                                         | 47        |
| 2.2.3 Определение содержания свободного оксида кальция .....                             | 47        |
| 2.2.4 Определение нормальной густоты и сроки схватывания<br>цементного теста .....       | 48        |
| 2.2.5 Определение подвижности по расплыву кольца .....                                   | 48        |
| 2.2.6 Определение подвижности по расплаву конуса .....                                   | 48        |
| 2.2.7 Определение предела прочности цементного камня .....                               | 49        |
| при изгибе и сжатии.....                                                                 | 49        |
| 2.2.8 Рентгенофазовый анализ .....                                                       | 50        |
| 2.2.9 Исследование микроструктуры образцов.....                                          | 50        |
| 2.2.10 Определение плотности и пористости.....                                           | 50        |
| <b>ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА И<br/>ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ.....</b> | <b>52</b> |
| 3.1 Синтез сульфоалюминатных клинкеров.....                                              | 52        |
| 3.2 Синтез сульфоалюминатного клинкера с фосфогипсом.....                                | 68        |
| 3.3 Кинетика минералообразования при синтезе .....                                       | 72        |
| сульфоалюминатного клинкера .....                                                        | 72        |

|                                                                                   |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 3.4 Исследование структуры сульфоалюминатных клинкеров.....                       | 75         |
| 3.5 Изучение свойств сульфоалюминатных цементов .....                             | 81         |
| 3.6 Выводы .....                                                                  | 84         |
| <b>ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ .....</b>            | <b>87</b>  |
| 4.1 Синтез сульфоалюмината кальция .....                                          | 87         |
| 4.2 Влияние различных добавок на синтез сульфоалюминатного клинкера..             | 89         |
| 4.2.1 Влияние $KNO_3$ на синтез сульфоалюмината кальция .....                     | 90         |
| 4.2.2 Влияние $NaCl$ на синтез сульфоалюмината кальция .....                      | 93         |
| 4.2.3 Влияние $CaHPO_4$ на синтез сульфоалюмината кальция .....                   | 96         |
| 4.2.4 Влияние $KCl$ на синтез сульфоалюмината кальция .....                       | 99         |
| 4.2.5 Влияние $NaNO_3$ на синтез сульфоалюмината кальция .....                    | 102        |
| 4.3 Микроструктура сульфоалюминатных клинкеров, .....                             | 106        |
| синтезированных в присутствии щелочных ионов .....                                | 106        |
| 4.4. Изучение свойств сульфоалюминатных цементов .....                            | 111        |
| 4.5 Выводы .....                                                                  | 113        |
| <b>ГЛАВА 5 СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ .....</b> | <b>116</b> |
| 5.1 Изучение свойств САЦ с добавкой золы-уноса.....                               | 116        |
| 5.2 Изучение свойств САЦ с добавкой известняка .....                              | 121        |
| 5.3 Изучение свойств САЦ с добавкой доменного гранулированного шлака .....        | 125        |
| 5.4 Изучение свойств САЦ с добавкой метакеолина .....                             | 129        |
| 5.5 Исследование структуры цементного камня САЦ .....                             | 133        |
| 5.6 Выводы .....                                                                  | 137        |
| <b>ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ РЕМОНТНОГО ГИДРОИЗОЛЯЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО .....</b>   | <b>140</b> |
| 6.1 Влияние сульфоалюминатного цемента на свойства .....                          | 140        |
| композиционного вяжущего .....                                                    | 140        |
| 6.2 Изучение свойств композиционного цемента.....                                 | 142        |

|                                                                 |            |
|-----------------------------------------------------------------|------------|
| с пластифицирующими добавками .....                             | 142        |
| 6.3 Исследование структуры композиционных вяжущих .....         | 147        |
| 6.4 Составы и свойства ремонтных гидроизоляционных смесей ..... | 149        |
| 6.5 Выводы .....                                                | 153        |
| <b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....</b>                                         | <b>155</b> |
| <b>СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ .....</b>           | <b>160</b> |
| <b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>                                  | <b>162</b> |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 1 .....                                              | 189        |
| ПРИЛОЖЕНИЕ 2 .....                                              | 193        |



## ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все отрасли во всём мире стремятся к снижению выбросов углекислого газа и энергопотребления. Однако традиционный процесс производства портландцемента сопровождается высоким расходом невозобновляемых ресурсов. По статистическим данным, на долю цементной промышленности приходится около 4–8 % от общего объёма глобальных выбросов  $\text{CO}_2$ , что делает задачу поиска альтернативных цементных материалов особенно актуальной [1-3]. С целью сокращения выбросов  $\text{CO}_2$  и снижения энергозатрат целесообразно разрабатывать вяжущие материалы, производство которых требует меньшего количества известняка и может осуществляться при более низких температурах. Одним из таких материалов является сульфоалюминатный клинкер, при производстве которого снижается потребление топлива и сокращаются выбросы  $\text{CO}_2$  [4].

**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  $\text{CO}_2$  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  $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$  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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  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  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  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 цемента 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 11 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 таблиц, 82 рисунка.

## Глава 1 АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР

Вяжущие системы являются объектами, состоящими из подвижных смесей дисперсных твердых веществ с жидкостями в их первоначальном состоянии. При определенных физических условиях, таких как температура и давление, эти смеси затвердевают и становятся твердыми, образуя искусственные камни в результате химического взаимодействия между исходными компонентами.

Вяжущие материалы, содержащие твёрдые дисперсные компоненты и жидкую среду, являются гетерогенными системами, в которых одна или несколько твёрдых фаз равномерно распределены в объёме жидкой фазы. Помимо гетерогенных систем, в химии и технологии вяжущих материалов исследуют также гомогенные связующие, представляющие собой высококонцентрированные растворы веществ, чаще всего обладающих коллоидной либо полимерной природой.

Многообразие вяжущих материалов требует разработки системы их классификации, которая обеспечивает рациональный подбор компонентов и надёжный контроль характеристик получаемых составов. К основным принципам классификации цементов и вяжущих композиций относятся следующие подходы:

1. исследование фазового и химического состава, а также механизма твердения материала;
2. систематизация вяжущих материалов по области применения и функциональному назначению.

Поскольку вяжущие материалы изначально применяли преимущественно в строительной отрасли, их классификация основывалась главным образом на условиях эксплуатации. Однако с расширением ассортимента вяжущих веществ и увеличением сферы их применения стало очевидно, что такой подход к классификации является недостаточно точным

и не отражает всей полноты их характеристики. В настоящее время при систематизации особое внимание уделяется химическому составу, физико–механическим свойствам и механизмам отвердевания, что позволяет формировать обоснованные группы на основе общих научных подходов к их синтезу применению [5].

### **1.1 Особенности состава, структуры и свойства вяжущих материалов**

Вяжущие материалы используются на протяжении тысячелетий. С самых ранних этапов развития строительных технологий они применялись для прочного соединения кирпича, камня и других конструктивных элементов жилых домов, инженерных и архитектурных сооружений, для штукатурки, отделки и гидроизоляции. В современном строительстве вяжущие составы продолжают занимать важное место среди основных строительных материалов [6].

Инновационные технологии в наши дни развиваются с высокой скоростью и активно внедряются в различные области человеческой деятельности. Особое внимание в последние годы привлекают аддитивные технологии (3D – печать), позволяющие создавать объёмные объекты на основе цифровых моделей путем послойного нанесения материала [7-9].

3D-принтеры активно используются в различных отраслях промышленности: медицинском, архитектурном, автомобильном и аэрокосмическом. С их помощью возможно изготовление художественных и декоративных объектов. Современные технические решения обеспечивают создание разнообразных декоративных эффектов, фактур и цветовых решений, включая имитацию натуральных поверхностей, что позволяет значительно сократить расходы на использование природных ресурсов [9-10].

Данная технология активно внедряется в строительную сферу, где её применяют как для изготовления малых конструктивных элементов, так и для реализации масштабных строительных проектов. Строительная 3D – печать переходит в стадию серийного производства: с помощью специализированных



3D-принтеров возводят здания в различных странах, включая Россию, Китай, странах Европы, Азии и Америки.

Следует отметить, что строительство является одной из самых ресурсоемких сфер, так как реализация строительных проектов предполагает использование больших объемов невозобновляемых ресурсов, потребление которых увеличивается с ростом потребностей населения. Использование аддитивных технологий способствует решению ряда актуальных задач, таких как снижение энергозатрат и потребления ресурсов, повышение производственной эффективности, а также обеспечения большей безопасности на строительных площадках. Многие страны сталкиваются с аналогичными трудностями. Применение аддитивных методов строительства обеспечивают снижение общих расходов 60%. Метод основан на послойном нанесении строительного материала, а в ряде случаев – на формировании ячеистой структуры. Это становится возможным благодаря применению быстротвердеющих составов и растворов [11-14].

Особенности состава, структуры и свойств вяжущих материалов могут включать в себя различные химические соединения, физические параметры и реологические характеристики, которые определяют их способность связывать и укреплять другие материалы. Это включает в себя способность к адгезии, прочности, устойчивости к влаге, температурной стойкости и другие ключевые свойства, которые делают их важными элементами в строительстве и производстве различных материалов. Классификация минеральных вяжущих материалов основана на составе, условиях затвердевания, основных свойствах и области применения. Самую обширную группу составляют гидравлические вяжущие, которые начинают затвердевать на воздухе после смешивания с водой и приобретают прочность под водой. Благодаря этим характеристикам, гидравлические вяжущие материалы применяются в наземных и подземных гидротехнических сооружениях.

К гидравлическим вяжущим относятся материалы, способные твердеть как на воздухе, так и во влажной среде за счет химического взаимодействия с

водой. К гидравлическим вяжущим в первую очередь относятся такие материалы, как портландцемент, шлакопортландцемент, сульфоалюминатный цемент и глиноземистый цементы, а также гидравлическая известь и отдельные типы пуццолановых вяжущих, в составе которых присутствуют минеральные компоненты с высокой активностью. Процесс их твердения основан на химических реакциях с водой, в результате которых формируются малорастворимые продукты гидратации, придающие материалу прочность и устойчивость к воздействию влаги.

Рядовой портландцемент в настоящее время является наиболее широко производимым вяжущим материалом благодаря таким преимуществам, как низкая стоимость и широкий спектр применения [15].

Портландцемент можно определить, как продукт, полученный путем тонкого измельчения клинкера. Клинкер, в свою очередь, получается путем обжига до начала плавления однородной и правильно подобранной смеси глинистых и известняковых материалов. Для получения клинкера надлежащего состава необходимо соблюдать осторожность в пропорции сырья. Портландцемент состоит из четырех основных соединений: трехкальциевого силиката ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), двухкальциевого силиката ( $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ), трехкальциевого алюмината ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) и четырехкальциевого алюмоферрита ( $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ). В сокращенных обозначениях, отличных от обычных атомарных символов, эти соединения обозначаются как  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C}_2\text{S}$ ,  $\text{C}_3\text{A}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ , где С – оксид кальция (известь), S – кремнезем, А – оксид алюминия, F – оксид железа.

Портландцемент производится в различных видах: портландцемент бездобавочный, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, быстротвердеющий портландцемент, быстротвердеющий шлакопортландцемент, сульфатостойкий портландцемент без минеральных добавок, сульфатостойкий портландцемент с минеральными добавками, сульфатостойкий шлакопортландцемент, пуццолановый

портландцемент, белый и цветной портландцемент, расширяющийся портландцемент и другие виды.

Помимо портландцемента и его разновидностей к гидравлическим вяжущим относятся ряд специальных цементов, а также смешанное вяжущее гипсоцементно-пуццолановое.

Специальный цемент – это конструкционный материал с исключительными свойствами, касающимися скорости разгрузки, податливости, усадки, сопротивления воде, сульфатной непроницаемости, морозостойкости и стильных качеств. Специальные цементы включают в себя различные виды «вяжущих элементов», такие как глиноземистый, расширяющийся, безусадочный, напрягаемый, шлакощелочной, кислотоупорный и другие цементы. Каждый из этих видов специального цемента имеет свою область применения [16-17]. Однако специальные цементы используют также в качестве «нестроительных вяжущих веществ» в таких отраслях, как рудоподготовка в черной и цветной металлургии, изготовление форм и стержней в литейном теле, производство сварочных материалов, антикоррозионных и защитно-декоративных покрытий, в стоматологии и т. д. [18].

Напрягающий цемент относится к специальным видам вяжущего обладающего рядом уникальных свойств по отношению к цементам общестроительного применения. Напрягаемый цемент получают путем совместного измельчения или смешивания измельченных компонентов. В частности, в состав вяжущего входят: портландцемент, глиноземистый шлак, доменный шлак (гранулы), природный гипс. Вяжущей основой выступает портландцемент, расширяющей добавкой – глиноземный шлак, вспомогательными добавками – доменный шлак и природный гипс [15].

Глиноземистый цемент обладает высокой скоростью схватывания и повышенной прочностью. Бетон, который изготавливается на основе этого цемента, начинает проявлять свои свойства через 30 мин после налива, завершает процесс твердения через 12 ч, а достигает максимальной прочности

через 72 ч. ГОСТ 969-2019 предоставляет общее название для этой специальной марки цемента с различными значениями прочности при сжатии: 39,6, 49,0 и 58,8 МПа.

Расширяющийся цемент характеризуется быстрым схватыванием и быстрым увеличением прочности, начало схватывания происходит через 30 мин после затворения. Конец схватывания завершается через 4 ч после. Прочность на сжатие может достигать 19,6 МПа через 72 ч и 29,4 МПа через 7 дней.

Безусадочный цемент описывается как имеющий мгновенное затвердевание, быструю прочность во время разработки и отсутствие усадки. Безусадочный бетон широко применяется в строительстве и во время ремонтных работ. Фундамент из такого материала будет надежным и долговечным, не подверженным усадке. Используют материал и для заделки трещин, швов – это обеспечит дополнительную прочность, устойчивость к механическим повреждениям и влаге.

В последние годы привлекли значительное внимание щелочные активированные материалы (AAMS) как потенциальная альтернатива традиционному портландцементу из-за их низкого углеродного следа и хороших механических свойств [18]. Эти материалы создаются путем активации алюмосиликатных прекурсоров, таких как зола - унос, шлак или метакраин, с помощью щелочных металлов, что создает связующую матрицу с желаемыми свойствами для использования в строительстве [19]. Поскольку AAMS не требуют энергоемкого процесса прокаливания, связанного с производством портландцемента, они представляют многообещающий способ достижения целей по сокращению выбросов в цементной промышленности [20].

Геополимерные вяжущие представляют собой новый класс неорганических полимерных вяжущих, которые могут быть использованы в качестве потенциальной или достойной альтернативы обычному портландцементу, применяемому в различных строительных работах. В

последние десятилетия этот альтернативный вяжущий материал, широко изучался благодаря его исключительным химическим, физическим и механическим свойствам, которые делают его подходящим для различных практических применений в гражданском строительстве, герметизации отходов, огнеупорных материалов и огнестойкости. Структура геополимеров в основном основана на сети, состоящей из Si-O-Al, Fe-O-Si или Al-O-P [21-22]. Как правило, свойства геополимерных вяжущих зависят от различных параметров, таких как химический и минералогический состав прекурсоров алюмосиликатов, их гранулометрический состав и удельная поверхность площади, а также химический состав использованных активаторов. Тем не менее, в обычных предшественниках алюмосиликатов, используемых при синтезе геополимерных вяжущих, применяется зола-уноса и шлак [23, 24]. В [25] отмечается, что сульфоалюминатный цемент может частично заменить пуццолану в геополимерном вяжущем.

Республика Союз Мьянма является одной из развивающихся стран, где ускоренная урбанизация идет рука об руку с бурным развитием цементной промышленности, стимулируемым развитием инфраструктуры [26-27]. Как и во многих других странах, в Мьянме производятся различные виды цемента, которые удовлетворяют потребности в строительстве и инфраструктуре. На июль 2024 г. основными видами цемента, производимыми в Мьянме, были рядовой портландцемент и пуццолановый портландцемент. Эти два вида цемента наиболее часто производятся и используются в строительных проектах в Мьянме и многих других частях мира.

Обычный портландцемент является наиболее широко используемым типом цемента в строительстве. Он производится в различных марках, включая 42,5 и 52,5 (по стандарту EN 197.1:2011 [28]), которые соответствуют прочности цемента при сжатии (измеряемой в МПа). Портландцемент подходит для широкого спектра строительных применений, включая жилые, коммерческие и инфраструктурные проекты.

Пуццолановый портландцемент представляет собой тип смесового цемента, который сочетает в себе портландцемент и пуццолановые материалы, такие как зола-унос, рисовая шелуха зола или вулканический пепел. Этот вид цемента отличается повышенной прочностью и широко используется в тех областях, где требуется устойчивость к агрессивным химическим веществам или условиям окружающей среды.

В 2014-2015 гг. строительный сектор в Мьянме вырос на 8 %, при этом спрос на строительные материалы, включая цемент, также увеличился [29]. В связи с тем, что около 40 % спроса на цемент в республике удовлетворяется импортом [30], национальное правительство приступило к приватизации цементных заводов при Министерстве промышленности в 2013 г. с целью увеличить внутреннее производство. Предполагалось, что высокий и устойчивый спрос на цемент для развития особых экономических зон, строительства жилья и коммерческих зданий приведет к увеличению национального производства цемента до 12 млн тонн к 2030 г [31].

В Мьянме производство цемента достигло 1,98 млн тонн в 2017 г., что более чем в три раза превышает уровень 2010 г. [32]. Тун и др. [33] исследовали воздействие цементной промышленности Мьянмы на окружающую среду в течение полного жизненного цикла и показали, что основными экологическими последствиями являются изменение климата, образование фотохимических оксидантов (повреждение экосистем), формирование мелкодисперсных частиц, наземная ацидификация и дефицит ископаемых ресурсов. Эти воздействия в основном обусловлены выбросами  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{PM}_{2.5}$  на этапе производства клинкера, а также потреблением ископаемого топлива.

В развитых странах достигнут значительный прогресс в использовании методов сокращения выбросов и альтернативных материалов при производстве цемента. Однако Мьянма по-прежнему придерживается традиционных производственных процессов, которые включают добычу сырья (например, известняка, глины), приготовление сырьевой смеси, обжиг

(производство клинкера) и, наконец, приготовление цемента. Большая часть отечественного производства с использованием угля и природного газа в качестве топлива для процесса обжига приходится на портландцемент, который на 95 % состоит из клинкера.

## 1.2 Получение сульфоалюминатного клинкера

Первое упоминание о сульфоалюминатном клинкере датируется 1952 г, тогда во Франции ученый Г. Лафлюма получил клинкер, который отличался минералогическим составом от обычного портландцементного клинкера [34-35]. Состав сырьевой смеси представлен таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Состав сырьевой смеси

| Компонент     | Гипс | Бокситы | Мел |
|---------------|------|---------|-----|
| Содержание, % | 50   | 25      | 25  |

Сырьевая смесь подавалась во вращающую печь длиной 70 м с влажностью 42–45 %. Было отмечено, что обжиг шлама проходил интенсивнее при более низких температурах, относительно портландцементного. По результатам рентгенографического анализа был определен фазовый состав (таблица 1.2).

Таблица 1.2 – Фазовый состав клинкера

| Минерал       | $\text{CaSO}_4$ | $\text{C}_4\text{AF}+\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{C}_2\text{S}$ | Прочее |
|---------------|-----------------|---------------------------------------------|----------------------|--------|
| Содержание, % | 38              | 38                                          | 20                   | 4      |

Т.А. Рагозиной было установлено, что при взаимодействии  $\text{CaSO}_4$  с алюминатами кальция образуется соединение  $n(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$  при температуре 1200 °С. Коэффициент  $n$  был равен 1,6-3,6 [36].

П. П. Будников и И. П. Кузнецова [37] установили, что в соединении  $n(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$ ,  $n$  близко к 3. Соединение  $3(\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3) \cdot \text{CaSO}_4$  было устойчиво, не достигая температуры 1400 °С [38].

После того, как было обнаружено тройное соединение  $C_3A_3CS\hat{S}$ , оно на протяжении длительного периода вызывало сомнения. Это может быть связано с тем, что:

- исследовали портландцементный клинкер;
- смесь обжигали при 1400 °C и выше, а при температуре 1200 °C сульфоалюминат кальция ( $C_3A_3CS\hat{S}$ ) начинает разлагаться; из-за низкого содержания гипса в сырьевой смеси (2-3 %), поэтому содержание  $C_3A_3CS\hat{S}$  было мало по сравнению с главными минералами, что затрудняло идентификацию его в клинкере.

На основе сульфоалюминатного клинкера можно получать напрягающие цементы, отличающиеся высокой скоростью схватывания и интенсивным развитием прочности на ранних сроках твердения. Материалы данного типа активно используется в ремонте и укреплении транспортных и подземных сооружений, особенно в условиях, где требуется надёжная гидроизоляции и устойчивость к агрессивным воздействиям, как, например, в конструкциях свай, мостовых опор и гидротехнических систем. Цементы на основе сульфоалюминатных клинкеров успешно применяются в технологиях монолитного и сборно–монолитного строительства [39-58].

Производство расширяющихся цементов осуществляется путём совместного помола портландцемента, минеральных добавок и гипса. В качестве активных компонентов используются преимущественно техногенные материалы, содержащие кальциевые алюминаты и сульфатсодержащие клинкерные фазы [59-62]. В связи с ограниченностью природных ресурсов и постоянным приростом нужды в специальных цементах, актуальным становится использование альтернативных видов сырьевых материалов [63-64]. Применение техногенных материалов в цементной промышленности позволит рационально задействовать природные ресурсы и обеспечить более дешевое производство и решит проблему утилизации промышленных отходов.



В реальном сульфоалюминатном клинкере при расчете сульфатного модуля необходимо наряду с образованием  $C_3A_3C\check{S}$  учитывать связывание  $Al_2O_3$  в  $C_4AF$ , а при расчете алюминатного модуля – связывания  $CaO$  не только  $CaSO_4$ , но в  $C_2S$  и  $C_4AF$ , а также  $Al_2O_3$  в алюмоферрит кальция. Расчет сырьевой смеси ведется по двум модулям: сульфатному  $S_m$  и алюминатному  $A_m$ :

$$S_m = \frac{SO_3}{Al_2O_3 - 0,64 Fe_2O_3} \quad (1.1)$$

$$A_m = \frac{Al_2O_3 - 0,64 Fe_2O_3}{CaO - 1,87 SiO_2 - 0,7 SO_3 - 1,4 Fe_2O_3} \quad (1.2)$$

1. 1,87 - отношение  $CaO$  к  $SiO_2$  в составе  $C_2S$ : Этот коэффициент отражает мольное соотношение оксида кальция к диоксиду кремния в составе дигидросиликата кальция ( $C_2S$ ), характеризующее его базичность.

2. 0,7 - отношение  $CaO$  к  $SO_3$  в  $CaSO_4$ : Значение указывает на стехиометрическое соотношение между оксидом кальция и триоксидом серы в сульфате кальция ( $CaSO_4$ ), описывающее его сульфатный состав.

3. 0,64 – отношении  $Al_2O_3$  к  $Fe_2O_3$  в  $C_4AF$ : Этот коэффициент отражает массовое соотношение оксида алюминия к оксиду железа (III) в тетраалюмоферрите кальция ( $C_4AF$ ), определяя алюмосодержащую компоненту минерала.

4. 1,4 – отношение  $CaO$  к  $Fe_2O_3$  в  $C_4AF$ : Показатель отражает мольное соотношение оксида кальция к оксиду железа (III) в структуре  $C_4AF$ , демонстрируя степень насыщенности соединения кальцием.

Производство сульфоалюминатного цемента (САЦ) требует сочетания сырьевых материалов и добавок, которые способствуют его отличительным свойствам, таким как быстрое развитие прочности, меньший углеродный след и устойчивость к сульфатам. Ключевые компоненты включают:

1. Известняк (кальциевый карбонат,  $CaCO_3$ ) играет ключевую роль в формировании клинкера, являясь основным источником кальция. При температуре 800–900 °С он подвергается разложению с образованием оксида

кальция  $\text{CaO}$ , который далее вступает в реакцию с оксидами алюминия и серы, образуя йелимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ ) и другие минералогические фазы, такие как белит  $\text{C}_2\text{S}$ . Высокая чистота необходима для минимизации загрязняющих веществ, таких как магний. Использование известняка также способствует снижению выбросов  $\text{CO}_2$  по сравнению с портландцементом за счет уменьшения потребления известняка.

2. Боксит или бокситовые глины представляют собой основной источник оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который играет ключевую роль в формировании йелимита. В качестве альтернативных алюмосодержащих материалов могут применяться зола-унос и метакраин.

3. Сульфат кальция, как правило, вводится в систему в виде двухводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  либо безводного ангидрита  $\text{CaSO}_4$  и выполняет функцию источника триоксида серы  $\text{SO}_3$ , необходимого для синтеза йелимита и других фаз, содержащих сульфат.

4. Силикатные источники ( $\text{SiO}_2$ ) – находятся в кварце, глинах или промышленных побочных продуктах, таких как зола-уноса, что способствует образованию белита для долговечной прочности.

5. Оксиды железа ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) – могут быть введены через глины или промышленные побочные продукты, способствуя образованию ферритных фаз (например,  $\text{C}_6\text{A}_2\text{F}$ ), увеличивая стабильность клинкера.

В процессе получения сульфоалюминатного клинкера оптимальными считаются параметры, при которых сульфатный модуль составляет 0,26, а алюминатный – 1,82. Указанные значения модулей характеризуют соотношение соответствующих оксидов в составе минерала  $\text{C}_3\text{A}_3\text{C}\hat{\text{S}}$ . Сырье для получения сульфоалюминатного клинкера представляют собой три группы материалов, разделенных веществом основных оксидов – карбонатный, алюминатный компонент и компонент, содержащий в своем составе  $\text{SO}_3$ .

Сульфоалюминатные клинкеры, изготавливаемые из белита, йелимита и феррита, являются основными минералогическими компонентами. Они

потребляют меньше энергии, чем обычные портландцементные клинкеры, поскольку при их производстве не требуется синтез алита, для синтеза которого нужна более высокая температура обжига (свыше 1400°C). Вместо этого производится йелимит, который является минералогическим названием САК и имеет формулу  $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_3$ , а при гидратации образует этtringит, который является важным компонентом повышения прочности бетона [65].

Сульфоалюминатный клинкер состоит из основного соединения – йелимита, для которого составляет примерно 30-70 % всех ингредиентов. Кроме того, он включает другие соединения, такие как белит, алюминат кальция СА, майенит  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  или алюмоферрит  $\text{C}_4\text{AF}$  [66-67]. Этот тип клинкера может быть использован для производства расширяющих добавок для цемента и бетона, которые компенсируют усадку при высыхании - основную проблему, возникающую при использовании цемента и бетона.

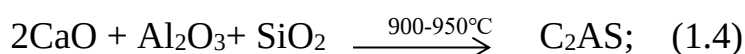
Йелимит представляет собой два существенных контраста в определении: высокое содержание оксида алюминия и сульфата в качестве новых основных соединений в составе клинкера. Фаза  $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$  характеризуется высокой скоростью гидратации и является основным компонентом сульфоалюминатных цементных клинкеров, получаемых при температуре около 1300 °C из смеси сульфата кальция, известняка и бокситов. Процесс образования сульфоалюмината кальция из фосфогипса в температурном диапазоне 950–1300 °C был изучен Валенти [68], который установил, что использование фосфогипса способствует снижению как температуры, так и времени, необходимых для формирования  $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ , по сравнению с применением чистого гипса. Существует несколько аксиоматических связей, которые обязательно должны быть учтены при рассмотрении создания вещества САК в рамках состава  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SO}_3$  (C-S-A-F- $\check{\text{S}}$ ) [64]. Как особенность сульфоалюминатного клинкера, он может содержать следующие минералы: йелимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ), белит ( $\text{C}_2\text{S}$ ), феррит ( $\text{C}_4\text{AF}$ ) и майенит ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ) (таблица 1.3):

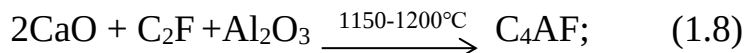
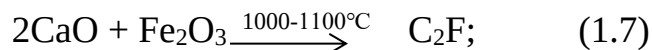
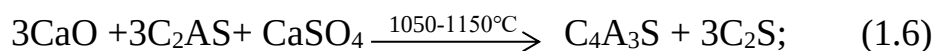
- ✓ Йелимит ( $C_4A_3\check{S}$ ) – минерал  $4CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot O_3$  является основным компонентом сульфоалюминатного клинкера, который обеспечивает высокие прочностные характеристики на ранних стадиях твердения.
- ✓ Белит ( $C_2S$ ) -  $2CaO \cdot SiO_2$  - гидратация которого вызывает увеличение прочности при отверждении;
- ✓ Четырехкальциевый алюмоферрит ( $C_4AF$ ) –  $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$  – гидратация которого в присутствии гипса обеспечивает образование этtringита;
- ✓ Майенит ( $C_{12}A_7$ ) -  $12CaO \cdot 7Al_2O_3$  - гидратация которого определяет быстрое схватывание и высокую начальную прочность.

Таблица 1.3 – Химический и минералогический состав сульфоалюминатного клинкера по [69]

| Химический состав, мас. % |         |       |           |        | Минералогический состав, мас. % |        |         |
|---------------------------|---------|-------|-----------|--------|---------------------------------|--------|---------|
| $Al_2O_3$                 | $SiO_2$ | $CaO$ | $Fe_2O_3$ | $SO_3$ | $C_4A_3\check{S}$               | $C_2S$ | $C_4AF$ |
| 28-40                     | 3-10    | 35-43 | 1-3       | 8-15   | 55-75                           | 15-30  | 3-5     |

Анализ процессов фазообразования в системе  $CaCO_3-Al_2O_3-SiO_2-CaSO_4$  выявил, что при нагревании до  $800\text{ }^{\circ}\text{C}$  начальное формирование твердых фаз включает образование  $C_2S$  и  $C_{12}A_7$ , которые кристаллизуются одновременно и не зависят друг от друга с точки зрения механизма образования. В температурном интервале  $900-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  реакция  $C_{12}A_7$  с сульфатом кальция  $CaSO_4$  приводит к образованию сульфоалюмината кальция. В то же время при повышении температуры до  $1000-1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  взаимодействие  $C_2S$  с  $CaSO_4$  также способствует образованию сульфоалюмината кальция. При температуре около  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$  начинается термическое разложение соединения  $2(C_2S) \cdot C\check{S}$  с образованием  $C_2S$  и  $CaSO_4$ . Образующийся компонент, реагируя с  $C_{12}A_7$ , приводит к дополнительному образованию  $C_3A_3 \cdot C\check{S}$ . Таким образом, при синтезе сульфоалюминатного клинкера протекают следующие реакции [70].





Сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ ) не только является источником кальция и серы, но и также влияет на фазовый состав сульфоалюминатного клинкера [71]. При синтезе чистого йелимита с использованием химических реагентов было показано, что добавление небольшого избыточного количества  $\text{CaSO}_4$  для компенсации разложения сульфатов было эффективно и способствовало достаточному формированию йелимита [72-73]. Несколько исследований были посвящены влиянию  $\text{CaSO}_4$  на синтез сульфоалюминатного клинкера, особенно на фазу образования железистой фазы.  $\text{CaSO}_4$  не только участвует в образовании  $\text{C}_2\text{F}$  и  $\text{C}_4\text{AF}$ , но также влияет на способность  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  входить в  $\text{C}_4\text{A}_{3-x}\text{F}_x\text{S}$ . Следовательно, чрезвычайно важно исследовать влияние  $\text{CaSO}_4$  на фазообразование и свойства сульфоалюминатного клинкера.

Йелимит ( $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$ ) имеет структуру типа содалита с общим составом  $\text{M}_4[\text{T}_6\text{O}_{12}]_x$ . Роль разного количества также будут представлены второстепенные элементы по процедуре синтеза и кристаллическим структурам [74-75]. Эта функция будет дополнительно сосредоточена вокруг поправки о влиянии примесных веществ на минералогический состава.

Производство сульфоалюминатного клинкера, аналогично получению портландцементного клинкера, осуществляется в вращающихся печах при высокотемпературном обжиге сырьевой смеси. Стандартный состав сырьевой смеси для получения сульфоалюминатного клинкера включает карбонат кальция (известняк), бокситовую руду (как обычную, так и красную), а также сульфат кальция в виде гипса ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) или ангидрида ( $\text{CaSO}_4$ ). Образование главной минералогической фазы сульфоалюминатного клинкера происходит в процессе высокотемпературного обжига исходной сырьевой

смеси в интервале температур 1200–1350 °С, в соответствии с заданным стехиометрическим уравнением химической реакции [76-77]:



Уравнение (1.9) обобщает следующие химические процессы:

✓ При температуре 100–150 °С двуводный сульфат кальция  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  подвергается термической дегидратации, в результате которой образуется безводный сульфат кальция ( $\text{CaSO}_4$ , или  $\text{C}\check{\text{S}}$ ).

✓ дегидратация глины, содержащейся в известняке или бокситах при температуре 300-600 °С;

✓ Термическое разложение карбоната кальция ( $\text{CaCO}_3$ ), известного как известняк, в интервале температур 700–900 °С приводит к образованию оксида кальция ( $\text{CaO}$ ) и выделению диоксида углерода ( $\text{CO}_2$ );

✓ В присутствии диоксида кремния ( $\text{SiO}_2$ ) в сырьевой смеси в температурном диапазоне 800–900 °С формируется геленит ( $\text{C}_2\text{AS}$ ) в результате твердофазного взаимодействия компонентов.

✓ В диапазоне температур 1000–1100 °С происходит образование монокальцевого алюмината ( $\text{CA}$ ), который далее вступает в реакцию с оксидом кальция (известью,  $\text{C}$ ), приводя к формированию майнита ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ).

✓ При увеличении температуры майнит вступает в реакцию с ангидридом ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) с получением йелимита, (1.10):



При температуре выше 1200 °С, йелимит начинает распадаться и вступает в реакцию с известью ( $\text{C}$ ) с образованием трехкальцевого алюмината ( $\text{C}_3\text{A}$ ) и ангидрита ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), при дальнейшем нагревании образование йелимита происходит в результате реакции трехкальцевого алюмината ( $\text{C}_3\text{A}$ ) с полученными при распаде ангидрида ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ), оксидом серы ( $\text{S}$ ) и кислородом:

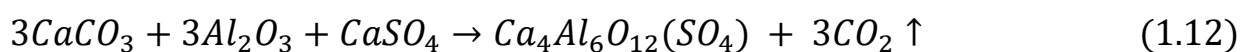


✓ при температуре 1000-1200 °С происходит образование белита ( $\text{C}_2\text{S}$ );

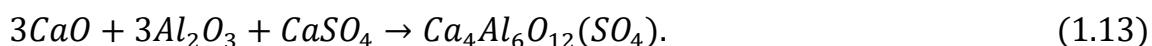
✓ в процессе обжига смеси количество свободного ангидрида ( $\text{C}\check{\text{S}}$ ) уменьшается, так как он используется при образовании йелимита; для

сохранения полученного йелимита и избежания термического распада сульфата кальция ( $C\check{S}$ ), температура обжига смеси не должна превышать  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$

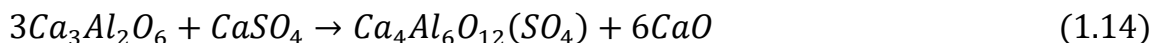
Ма [78] сообщил о возможности получения алит-йелимитового цементного клинкера за счёт вторичной реакции между трёхкальциевым алюминатом ( $C_3A$ ) и сульфатом кальция ( $C\hat{S}$ ), что позволяет синтезировать значительное количество фазы  $C_4A_3\check{S}$  в составе портландцементного клинкера. Фаза  $C_4A_3\check{S}$ , как правило, формируется в соответствии со следующим стехиометрическим уравнением реакции [79]:



В процессе десульфуризации может образовываться  $C_4A_3\check{S}$  ( $\sim 1320\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) в соответствии с уравнением (1.13) [79-80]:



Реакция  $C_3A$  и  $CS$  при нагревании ( $\sim 1300^{\circ}\text{C}$ ) также может привести к образованию,  $C_4A_3\check{S}$  как показано в уравнении (1.14) [81-82]:



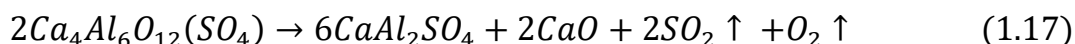
Реакция дегидратации гипса представлена в уравнении (1.15):



Когда температура достаточно высока (достигает  $1170\text{ }^{\circ}\text{C}$  [77] или в диапазоне температур  $908\text{--}1085\text{ }^{\circ}\text{C}$ , поскольку присутствуют примеси  $Fe_2O_3$ ,  $Al_2O_3$  или  $SiO_2$ , происходит реакция разложения сульфата кальция:



Также отмечено, что, когда температура превышает  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , происходит разложение  $C_4A_3\check{S}$ , как показано в уравнении (1.17) [81]:



Полученный клинкер САК является полиминеральным и содержит, кроме сульфоалюмината кальция – небольшое количество двукальциевого силиката, ангидрита и извести, а также остаточного сульфосиликата кальция  $5Ca \cdot 2SiO_4 \cdot SO_4$ , ( $C_5S_2\check{S}$ ). Химический состав сульфоалюминатной фазы ( $C_4A_3\check{S}$ ) может варьироваться в широких пределах [82-83], с частичным замещением

ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{Mg}^{2+}$ , а также ионов  $\text{Al}^{3+}$  ионами  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . САК серого цвета имеет высокую пористость, низкую плотность 650-850 кг/м<sup>3</sup>, что приводит к снижению механической прочности и устойчивости к воздействию влаги, однако обеспечивает хорошую теплоизоляцию и позволяет применять материал в специальных конструкциях с пониженной нагрузкой.

Хотя сульфоалюминатные клинкеры характеризуются разнообразием фазового состава, их основной компонент - йелимит (сульфоалюминат кальция) который присутствует совместно с белитом, алюмоферритом кальция и вторичными соединениям, включая СА, СS и др. [84]. Поскольку для производства сульфоалюминатного цемента необходимо обеспечить содержание кальцево-сульфоалюминатной фазы не менее 40 %, это обуславливает высокую потребность в бокситах - дефицитном и ограниченном по доступности сырьевом ресурсе. В связи с этим актуальной и практически значимой задачей является разработка технологических решений, предусматривающих использование промышленных отходов в качестве альтернативного алюмосодержащего сырья [85-86]. Применение сульфоалюминатного клинкера позволяет получать быстросхватывающиеся и ранее прочные напрягающие цементы, пригодные для использования в экстремальных климатических условиях Арктики.

### **1.3 Влияние различных факторов на процессы гидратация и твердения сульфоалюминатного цемента**

Клинкер сульфоалюмината кальция может содержать белит, геленит или майнит в качестве вторичного фазы. Определение процессов, происходящих в начале процесса гидратации САЦ (САЦ + гипс (сульфат кальция)) необходимо для полного понимания этой сложной реакции, которая включает растворение кристаллической фазы и осаждение новые аморфные и кристаллические фазы [87-95].

Основными продуктами его гидратации являются гидроксид алюминия ( $\text{АН}_3$ ), этtringит ( $\text{AF}_t$ ) и моносulfат ( $\text{AF}_m$ ) [96-99]. При более высоком



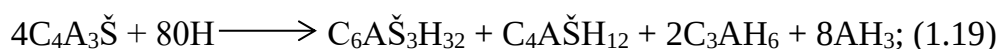
содержании гипса этtringит преобладает над образованием  $AF_m$  [100-102], также выпадает в осадок аморфный гидроксид алюминия. В зависимости от неосновных фаз в САЦ, стратлингит, гидрогранат [103],  $CS$  и/или монокарбоалюминат [104-105] также могут наблюдаться.

Жанг и Глассер [102] использованы калориметрический, рентгенофазовый и микроскопические методы при изучении первых 24 ч гидратации САЦ при 25 °C, 55 °C и 85 °C и наблюдали затвердевание цемента за счет начального образования этtringитового скелета. Матрица была впоследствии уплотнена  $АН_3$ ,  $AF_t$ ,  $AF_m$  и  $C-S-H$ . Температура ускоряла протекание всех реакций.

Далее ученые изучали процессы гидратации САЦ в раннем возрасте (~ 68 %  $C_4A_3\check{S}$  + 16 %  $C_2S$ ), варьируя содержание гипса (от 0 до 35 мас. %) и условия термического отверждения. При температуре окружающей среды гидратация в течение первых 10 ч происходила медленно, что приводило к образованию небольшого количества этtringита и аморфного гидроксида алюминия. За этим последовало резкое ускорение с быстрым истощением майнита, йелемита и гипса (где он присутствует) и образование гидроксида алюминия, этtringита и/или  $AF_m$ . Йелимит был гидратирован от 69 % до 90 % в 1-дневном растворе, который показал 70 % до 90 % прочности на сжатие в течение 1 года. Гидратация белита, в основном с образованием стратлингита, происходила в более позднем возрасте, в то время как  $C-S-H$  формирование не может быть подтверждено. Более высокие температуры твердения ускоряют ранние этапы гидратации, создавая минералогические изменения со значительными последствиями для стабильности  $AF_t$  и формирование  $AF_m$ .

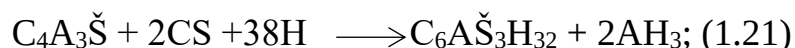
В отсутствии сульфата кальция гидратация сульфоалюминатного клинкера протекает следующим образом: основная фаза йелимита (~50 %) дает моносульфат кальция и гидроксид алюминия (уравнение 1.18). С избытка воды (уравнение 1.19), продуктами являются этtringит, моносульфат, и гидроксид алюминия [102-103]. С еще большим количеством воды (уравнение

1.20), эттрингит и гидроксид алюминия осаждаются алюминатом кальция ( $\text{CAH}_{10}$ ) [87, 88, 106].



Поскольку САЦ и САК очень быстро гидратируются, то такие цементы имеют тенденцию развивать высокую начальную механическую прочность. Из-за быстроты реакции и накладывающихся уравнений гидратации, процесс начальной гидратации (первые 24 ч) сложно исследовать. Тем не менее, в работах Янсена, Джана, Тамбара и др. [107-113] период начальной гидратации детально изучен.

Тампонажные материалы на основе сульфоалюминатного цемента, включая сульфоалюминатный цементный клинкер, гипс или ангидрит и известь, обычно используются в проектах по армированию и реставрации. Основные компоненты сульфоалюминатного цементного клинкера [87, 114], которые состоят из йелимита ( $\text{C}_4\text{A}_3\check{\text{S}}$ ),  $\beta$   $\text{C}_2\text{S}$  и ограниченного количества тетракальциевого алюмоферрита ( $\text{C}_4\text{AF}$ ), используемого в качестве вспенивающего агента [115], заметно отличаются от компонентов портландцемента. В отличие от портландцемента, системы на основе САЦ являются высокоэффективными вяжущими, характеризующимися широким спектром специфических свойств, от быстрого схватывания и отвердевания до высокой химической стойкости и стабильности размеров [116-117]. Преимущество этих характеристик заключается в быстром образовании стабильных кристаллов эттрингита ( $\text{C}_6\text{A}\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) в соответствии со следующей реакцией.



$\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{14}$ , (или  $\text{C}_3\text{A}.\text{CS}.\text{H}_{14}$ , моносulfат или моносulfоалюминат) относится к семейству  $\text{AF}_m$ -фаз, минералов слоистой структуры на основе  $[\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6]^+$  единиц, способных содержать в промежуточном слое однозарядный анион (например,  $\text{OH}^-$  или  $\text{Cl}^-$ ) или анион с половиной двойного

заряда (например,  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{CO}_3^{2-}$ ) [118]. Фазы  $\text{AF}_m$  в цементных пастах могут иметь различную степень неупорядоченности и содержание воды, влияющее на степень их кристалличности. Гидратация силикатного компонента  $\text{C}_2\text{S}$ , на которую влияет богатая алюминием среда, приводит к образованию стратлингита ( $\text{C}_2\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_8$ ):



В этой реакции реакционная способность белита выше, чем у портландцемента [119]. При смешивании клинкера/цемента САЦ с ПЦ устанавливается различная реакция образования этtringита, требующая выделения портландита в результате гидратации компонента ПЦ.



Такие соединения цемента позволяют производить специальные вяжущие, характеризующиеся высокой начальной прочностью, хорошей устойчивостью к морозу и сульфатам, а также стабильностью размеров [120].

Таким образом, можно было бы получить дополнительную выгоду, соединив альтернативные клинкеры со вторичными вяжущими материалами (SCMs) с двойной целью снижения коэффициента образования клинкера и повышения долговечности бетонных конструкций [121]. В настоящее время соотношение клинкера и цемента определяется стандартами, а также типом и количеством (SCMs,) которые могут быть добавлены, причем наиболее широко используются шлак, зола уноса и пуццолана.

Гидратация сульфатоалюмината кальция приводит к образованию этtringита ( $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}_6\check{\text{S}}_3\text{H}_{32}$ ) и гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$  или  $\text{AH}_3$ ), которые способствуют ранней прочности цемента. Когда источник сульфата заканчивается, образуется моносulfат кальция ( $\text{Ca}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{12} \cdot \text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}_4\text{A}\check{\text{S}}\text{H}_{12}$ ) [122]. Кроме того, гидратация белита приводит к образованию гидратов силиката кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ ) и портландита ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$  или  $\text{CH}$ ), что вносит вклад в прочность цемента в позднем возрасте [123-125].

Одним из основных параметров, влияющих на гидратацию цементов, является температура. В результате различных условий окружающей среды, а также тепла, которое выделяется во время гидратации, цементные материалы подвергаются воздействию различных температур и воздействуют на них [126-127]. В то время как исследования в основном касаются гидратации обычного портландцемента, смешанных цементов и сульфоалюминатных цементов кальция, исследования кинетики процессов гидратации и образования продуктов гидратации белит-кальциевого сульфоалюминатного цемента, твердеющего при различных температурах, редки.

Исследования, посвященные гидратации сульфоалюминатного цемента кальция при повышенных температурах, показали, что при температурах около 90 °С эттрингит нестабилен, теряет воду и разлагается до метаэттрингита, что может влиять на механические свойства цементного камня. При дальнейшем добавлении воды к метаэттрингиту снова образуется эттрингит. Метаэттрингит разлагается до моносulfата в условиях пропаривания и вызывает замедленное образование эттрингита [128-129]. Авторы указали, что прочность на сжатие образцов, отвержденных при 90°C, была на 1 день гидратации ниже, чем при 30 и 60 °С из-за разложения эттрингита.

Другое исследование на цементе из сульфоалюмината кальция, где гидратация изучалась в первые 24 ч, показало, что при более высоких температурах гидратация сульфоалюмината кальция и гипса происходила быстрее, что приводило к быстрому образованию эттрингита и более высокой скорости гидратации. Кроме того, не было осаждения катоита, что, вероятно, привело бы к снижению прочности на сжатие. Кроме того, повышение температуры также приводит к меньшему количеству, но более крупным порам. Что касается влияния температуры на белит-кальциевые сульфоалюминатные цементы, то до сих пор с помощью изотермической калориметрии изучалась только теплота гидратации при различных температурах (5, 23 и 38 °С).

Согласно литературным данным, содержание йелимита в белито-сульфоалюминатном цементе (БСАЦ) варьируется от менее чем 30 % (система с низким содержанием йелимита) до более чем 60 % (система с высоким содержанием йелимита) [130-134]. В цементе (БСАЦ) другие фазы, такие как сульфат кальция или гидроксид кальция, влияют на гидратационные характеристики йелимита. Вид и количество присутствующего сульфата кальция влияют на состав гидратированной фазы в цементе БСАЦ. Количество моносulfата уменьшается по мере того, как появляется больше сульфата кальция, который вступает в реакцию с йелимитом с образованием этtringита [135]. Сульфат кальция улучшает кинетику гидратации, сокращая период бездействия [130, 135, 136]. Присутствие сульфата кальция также влияет на формирование пористой структуры БСАЦ [134]. Эти эффекты зависят от типа присутствующего сульфата кальция (т.е. ангидрита, полугидрата и гипса), поскольку степень их растворимости варьируется [137-139]. Процесс гидратации йелимита зависит от количества кальциевого гидроксида и может способствовать ускорению формирования этtringита [140-141]. Сообщалось, что присутствие извести влияет на структуру этtringита, который выпадает в осадок в микрокристаллической форме вместо призматических кристаллов [142-143].

#### **1.4 Свойства композиционного вяжущего с сульфоалюминатным цементом**

Рангчет и др. [144] использовали промышленные отходы, включая золу-унос, шлак с высоким содержанием алюминия и гипс, полученный при десульфурации дымовых газов, для получения сульфоалюминатного цемента, прочность на сжатие которого достигает 30 МПа на 28 сут твердения. Добавление вяжущего компонента в виде воздушно-гранулированного шлака кислородно-конвертерного производства приводит к уменьшению ранней прочности сульфоалюминатного цемента, однако благодаря интенсификации процессов образования гидрограната, гидросиликатов кальция и стратлингита

прочностные характеристики материала на поздних сроках существенно возрастают [145]. Одной из особенностей сульфоалюминатного цемента является высокая скорость гидратации йэлимита, обеспечивающая интенсивный рост прочности на ранних стадиях. Несмотря на это, такие процессы могут создавать определённые технологические ограничения.

Благодаря высокой скорости набора прочности сульфоалюминатный цемент находит всё более широкое применение в технологических областях, где требуется ускоренное твердение, таких как аварийный ремонт, бетонирование в холодных климатических условиях [146-147], а также возведение крепей в тоннелестроении и горнодобывающей промышленности [148-149]. С другой стороны, быстрая гидратация йелимита способствует ускоренному образованию этtringита, что приводит к быстрому схватыванию и сниженной удобоукладываемой, создавая ряд инженерных проблем и ограничивая области применения сульфоалюминатного цемента [150].

Применение пластификаторов способствует повышению подвижности цементных смесей, тогда как использование замедлителей обеспечивает замедление гидратационных процессов и стабилизацию технологических свойств во времени. В общем случае замедлители оказывают два основных эффекта на гидратацию цемента: удлиняют индукционный период и снижают скорость гидратационной реакции в фазе ускорения [151]. Эти эффекты объясняются двумя основными гипотезами [152-153]: (1) замедлители адсорбируются на поверхности частиц цемента, снижая скорость их растворения; (2) замедлители подавляют зарождение и рост кристаллов гидроксида кальция (СН) и геля гидросиликата кальция (С-С-Н).

К наиболее распространённым пластификаторам относятся лигносульфонаты, конденсат нафталинсульфоновой кислоты с формальдегидом (NSFC), сульфированная меламиноформальдегидная смола, а также суперпластификаторы на основе поликарбоксилатных эфиров (PCE) [154]. В результате адсорбции суперпластификатора на твердых частицах возникает электрический заряд, который предотвращает их агрегацию

посредством электростатического отталкивания, способствуя снижению вязкости суспензии [155].

Действие гиперпластификатора основано на совмещённом эффекте электростатического отталкивания и стерического (пространственного) препятствия. Последнее обеспечивается наличием боковых гидрофобных полиэфирных цепей в структуре молекулы поликарбоксилатного эфира (рисунок 1.1) [155]. Благодаря такому механизму, водоредуцирующая способность гиперпластификаторов значительно превышает эффективность традиционных пластифицирующих добавок.

Наиболее часто используемыми замедлителями являются лигносульфонаты, углеводы (например, сахароза, глюкоза, глюконат и др.), лимонная и винная кислоты, соли гидроксированных карбоновых кислот, а также бура и другие вещества.

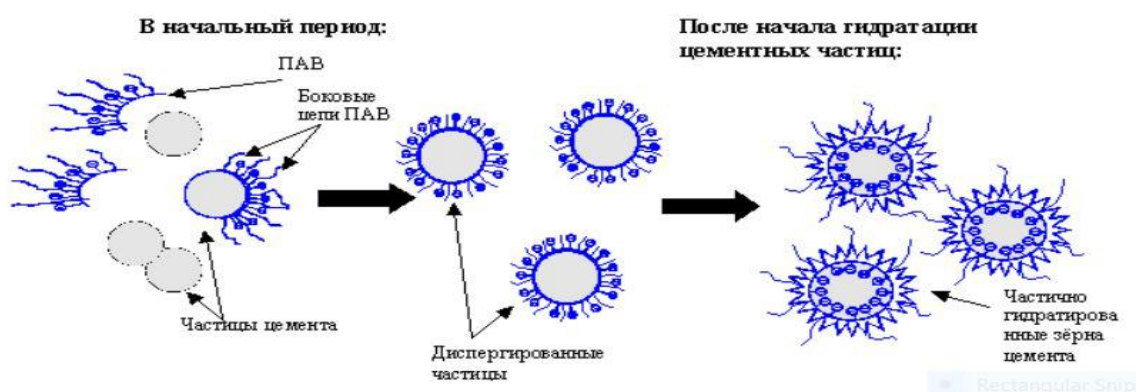


Рисунок 1.1 – Механизм взаимодействия гиперпластификатора с твердыми частицами по [155]

Согласно данным литературы, в качестве эффективных пластифицирующих добавок для сульфоалюминатного цемента используются суперпластификаторы на основе поликарбоксилатов,  $\beta$  – нафталин-сульфоновой и аминсульфоновой кислот, а также полимерные латексы [156-159]. В качестве наиболее эффективных замедлителей для сульфоалюминатного цемента (САЦ) преимущественно рекомендуются лимонная кислота и соединения бора [160-164]. Согласно одной из гипотез,

замедляющий эффект лимонной кислоты обусловлен способностью её карбоксильных групп к комплексообразованию с ионами кальция ( $\text{Ca}^{2+}$ ), в результате чего на поверхности цементных частиц формируется гидрофобная структура на основе цитрата кальция.

Установлено, что указанные гидрофобные соединения снижают скорость растворения йэлимита, что приводит к замедлению процессов гидратации и схватывания. Аналогичное воздействие оказывает борат, тормозя гидратацию сульфоалюминатного цемента за счёт снижения растворимости йэлимита. Введение пластификатора способствует улучшению технологических свойств смеси, но не обеспечивает торможение образования этtringита и не предотвращает стремительное снижение удобоукладываемости.

При этом допустимое количество дополнительных цементирующих материалов (SCMs) – в том числе золы-уноса, шлаков, метакеолина и других – ограничено, поскольку их избыточное введение может привести к снижению прочности, в отличие от более высокой толерантности портландцемента к таким добавкам [165-167]. Это связано с тем, что гидратированные сульфоалюминатные цементы не содержат портландита и имеют более низкий pH порового раствора по сравнению с портландцементом, что снижает реакционную способность SCMs. Указанные факторы обуславливают меньшую степень взаимодействия SCMs в гидратированной структуре цементов типа САЦ по сравнению с портландцементом. Известно, что пуццолановая реакция протекает между гидроксидом кальция (CH) и минеральными добавками (SCMs), приводя к образованию гидросиликата кальция (C-S-H), который, в свою очередь, способствует интенсификации процессов гидратации и повышению прочности цементного камня. Образующийся в результате взаимодействия активных компонентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , CH и  $\text{CaSO}_4$  этtringит способствует дополнительному увеличению прочности и плотности структуры цементного камня. Согласно результатам исследования, наиболее эффективным компонентом для повышения прочности на поздних



сроках твердения является шлак, тогда как добавление известняка и золы-уноса оказывает ограниченное влияние на прочностные характеристики.

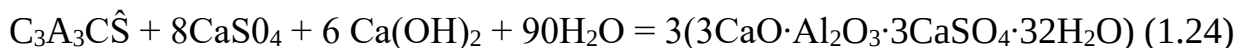
Добавление до 6 % известняка в состав сульфоалюминатного цемента способствует ускорению процессов гидратации и снижению пористости [168]. Это связано с образованием в системе поликарбоната и монокарбоната кальция, а также со стабилизацией этtringита, что в совокупности приводит к повышению прочности на сжатие. Вместе с тем в научной литературе встречаются противоречивые сведения относительно эффективности данного подхода.

Зола-унос, относящаяся к пуццолановым материалам, преимущественно состоит из активных алюмосиликатных фаз и оказывает существенное влияние при введении в состав сульфоалюминатного цемента [169-170]. Она вступает во вторичные реакции с гидроксидом кальция, способствуя образованию дополнительного гидросиликата кальция (C-S-H), что обеспечивает уплотнение микроструктуры и повышение долгосрочной прочности. Кроме того, зола-унос улучшает удобоукладываемость смеси и снижает тепловыделение в процессе гидратации, что повышает пригодность САЦ для применения в массивных бетонных конструкциях [171-172].

Доменный гранулированный доменный шлак (ДГШ) представляет собой латентно гидравлический материал с высоким содержанием кальция и кремнезёма. При введении в систему на основе сульфоалюминатного цемента он взаимодействует с гидроксидом кальция, высвобождающимся в процессе гидратации, что способствует дополнительному образованию геля кальций-силикат-гидрата (C-S-H) [173-174]. Это, в свою очередь, обеспечивает повышение прочности на поздних сроках твердения и улучшает стойкость цементного камня, особенно в условиях воздействия агрессивных сред [175-176]. Помимо этого, добавление шлака способствует снижению пористости и формированию более плотной микроструктуры цементной матрицы.

Композиционное вяжущее на основе сульфоалюминатного и портландцемента характеризуется способностью сульфоалюмината кальция

вступать в реакцию с портландитом, образующимся при гидратации алита [177-180]. При наличии достаточного количества гипса взаимодействие компонентов приводит к максимальному образованию  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  на 1 моль гидратированного сульфоалюмината кальция.



В результате в жидкой фазе цементного камня наблюдается снижение концентрации ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , что приводит к уменьшению pH и способствует ускорению гидратации силикатных фаз портландцемента. Установлено, что введение хотя бы 10 % сульфоалюминатного цемента к портландцементу приводит к сокращению сроков схватывания композита на 25–40 мин. В первые сутки твердения композиты с высоким содержанием САЦ имели наибольшую прочность, что объясняется быстрой гидратацией сульфоалюмината кальция. Состав 60 % САЦ показал наилучшие прочностные результаты, а наименьшие – портландцемент. На 2-7 сут проходило интенсивное расширение образцов-балочек. В композите с содержанием САЦ 40-80 %, наблюдалось снижение прочности, вследствие расширения образцов. В поздние сроки твердения (28 сут) наилучшие прочностные характеристики имели составы с содержанием от 10 до 20 % САЦ.

Предполагается, что это обусловлено уплотнением структуры цементного камня за счет повышенного содержания тригидросульфоалюмината кальция (ТГСАК), а также с увеличением гидратации минералов портландцементного клинкера. Наибольшая прочность достигается при применении в композиционном цементе (КЦ) сульфоалюминатного клинкера с  $\text{CH}=1$ .

Композиционные цементы были получены при смешивании сульфоалюминатного цемента и портландцемента, их содержание варьировалось в пределах от 0 до 100 %. Для всех композитных составов отмечено ускоренное начало процессов схватывания. Добавление 10 %

сульфоалюминатного цемента в портландцемент (ПЦ) способствовало значительному сокращению сроков схватывания цементного теста (рисунок 2.1).

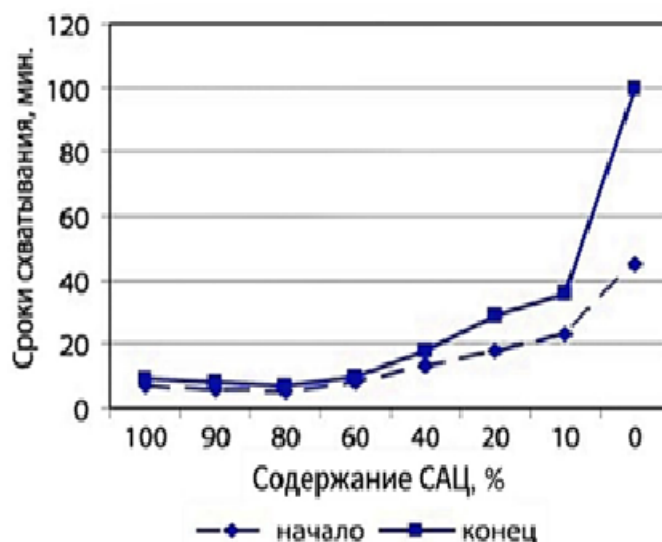


Рисунок 1.2 – Сроки схватывания композиционных вяжущих на основе сульфоалюминатного цемента (САЦ) со степенью насыщения  $CH=1$  и ПЦ по [85]

Сокращение сроков схватывания при введении САЦ в ПЦ связано с тем, что образование гидратных оболочек на минералах композиционных вяжущих проходит по-другому, чем при гидратации ПЦ. На начальном этапе взаимодействия композиционного цемента (КЦ) с  $H_2O$  одновременно происходит гидратация  $C_3A$  и  $C_3A_3CS$ , что приводит к пересыщению раствора и мгновенной кристаллизации ГСАК. Известно, что в начальный этап гидратации КЦ в основном образуется ТГСАК, который располагается около частиц сульфоалюмината кальция, а также в межзерновом пространстве.

До момента возникновения кристаллогидратных оболочек вокруг частиц ПЦ в композитном вяжущем процесс гидратации цементного теста имеет диффузионный характер и замедлится, межзерновое пространство в КВ будет заполнено кристаллами ТГСАК, что приведет к схватыванию цементного теста. При увеличении содержания сульфоалюминатного цемента в композиционном вяжущем с 10 до 60 % сроки схватывания продолжают сокращаться, но уже в меньшей степени. При содержании в композиционном

цементе САЦ 60 % и более, сроки схватывания близки к бездобавочному сульфоалюминатному цементу.

На сроки схватывания композита влияет степень насыщения сульфоалюминатного цемента, а не его фазовый состав.

При добавлении к сульфоалюминатному цементу до 20 % ПЦ происходит увеличение интенсивности дифракционных максимумов ТГСАК (рисунок 1.3). Это происходит потому, что количество ТГСАК при гидратации сульфоалюминатного цемента не достигает максимума из-за низкой концентрации  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе цемента.

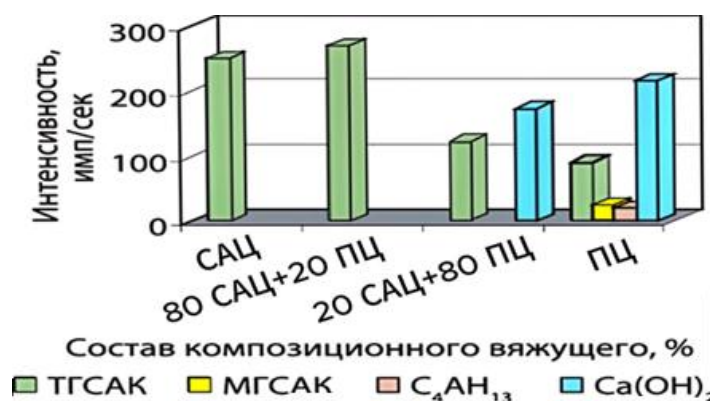


Рисунок 1.3 – Изменение интенсивностей дифракционных максимумов продуктов гидратации САЦ, ПЦ и КЦ после 21 сут твердения по [85]

При гидратации сульфоалюминатного цемента образуется меньше гидроксида кальция, чем при твердении портландцемента. Это обусловлено тем, что в портландцементе при гидратации алита выделяется больше портландита, чем при гидратации белита, который преобладает в минеральном составе САЦ. Это и определяет основное отличие этих цемента.

Добавление портландцемента в составе сульфоалюминатного цемента приводит к резкому увеличению содержания портландита за счет гидратации алита. Одновременно возрастает концентрации ионов ( $\text{Ca}^{2+}$ ) в системе, что способствует усиленному образованию тригидросульфоалюмината кальция (ТГСАК) в результате реакции. Повышение содержания портландцемента в системе с сульфоалюминатным цементом приводит к уменьшению количества ТГСАК в структуре цементного камня. Это связано с уменьшением доступной

концентрации кальциевых ионов, поступающих из соединений типа сульфата кальция и сульфоалюмината кальция.

На поздних сроках твердения наибольшую прочность на сжатие обеспечивают композиты с 80–90 % содержанием портландцемента. Эти показатели превосходят прочностные характеристики чистого портландцемента, даже несмотря на присутствие в нем алита – минерала с высокой гидратационной способностью. Повышенная прочность обусловлена взаимодействием сульфоалюминатного цемента с портландитом, образующимся при гидратации  $C_3S$ , а также дополнительным уплотнением структуры цементного камня вследствие кристаллизации ТГСАК.



Рисунок 1.4 – Прочность композитов на основе ПЦ и САЦ с  $SN=1$  по [85]

Наибольшую прочность имел композит, в основе которого был сульфоалюминатный цемент со степенью насыщения равным 1. Это связано с увеличением образованием ТГСАК в таких условиях. Кроме того, существенное влияние оказывает «вторичный» белит, возникающий при разложении сульфатного белита, обладающий более высокой гидратационной активностью, чем белит, получаемый при высокотемпературном синтезе портландцемента из оксидов кальция и кремния.

Композиты из сульфоалюминатного цемента и ПЦ, улучшают прочностные характеристики друг друга, потому что САЦ поглощает портландит, что увеличивает гидратационную активность алита, а также за счет образования ТГСАК в структуре цементного камня. Кристаллы ТГСАК

образуют раннюю кристаллическую структуру (каркас), что увеличивает прочностные характеристики цементного камня на ранних сроках твердения.

### 1.5 Выводы

1. Сульфоалюминатный цемент представляет собой эффективную альтернативу портландцементу, характеризуется быстрым набором прочности, пониженным энергопотреблением при производстве и сниженным углеродным следом за счёт более низких температур обжига и частичной замены клинкера.

2. Сульфоалюминатный цемент – это специальный вид цемента и относится к классу быстротвердеющих и расширяющихся вяжущих. Минералогический состав представлен в виде следующих основных минералов  $C_4A_3\check{S}$ ,  $C_2S$ ,  $C_4AF$ ,  $C_{12}A_7$ . Основными сырьевыми материалами для производства сульфоалюминатного клинкера могут быть: известьсодержащие породы (известняк, мел); сульфатсодержащие компоненты (гипс,); глиноземсодержащие природные материалы: (боксит, каолин, алуниты, высокоалюминатные глины), а также отходы нефтехимической промышленности, черной и цветной металлургии, содержащие повышенное количество  $Al_2O_3$ .

3. Ключевая фаза сульфоалюминатного цемента – йелимит ( $C_4A_3\check{S}$ ) – формируется при температуре обжига порядка 1250–1350 °С из сырьевых компонентов, содержащих оксид кальция, оксид алюминия и триоксид серы. Температура синтеза сульфоалюминатного клинкера значительно ниже по сравнению с температурой обжига портландцементного клинкера, что способствует снижению расхода топлива и уменьшению выбросов диоксида углерода в атмосферу. Таким образом, производство САЦ характеризуется более низким углеродным следом, что делает его экологически более предпочтительным вариантом.

4. Дополнительное использование альтернативного сырья – фосфогипса, гранулированного доменного шлака, золы-уноса и других

промышленных побочных продуктов – позволяет частично заменить природные ресурсы и сократить общее энергетическое потребление в процессе производства, что усиливает устойчивость и ресурсосберегающий потенциал технологии получения САЦ.

5. Физико-механические свойства САЦ – во многом определяются фазовым составом клинкера, соотношением гипса и алюминатов кальция, а также типом добавок. Наиболее значимые свойства включают высокую раннюю прочность, быструю гидратацию, низкое тепловыделение и повышенную химическую стойкость. Особые свойства сульфоалюминатного цемента приводят к высоким производственным затратам, которые, в свою очередь, приводят к высоким розничным ценам. Один из основных недостатков производства цемента САЦ – его высокая цена и ограниченная доступность глинозема. Однако это можно преодолеть, используя отходы, содержащие алюминий, что также повышает экологическую эффективность производства путем рециклинга источников. Металлургическая промышленность производит большое количество неорганических отходов, содержащих необходимые ингредиенты для производства цементного клинкера САК, такие как  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{SiO}_2$ .

6. Добавки SCMs (зола-унос, метакаолин, ДГШ) в системе САЦ ограниченно участвуют в пуццолановых реакциях из-за пониженного pH порового раствора и отсутствия портландита, однако могут способствовать улучшению микроструктуры и снижению пористости цементного камня.

7. Механизм действия супер- и гиперпластификаторов в САЦ аналогичен ПЦ, но эффективность их зависит от химического состава цементной матрицы. Электростатические и стерические эффекты снижают вязкость суспензий и улучшают удобоукладываемость смесей.

## ГЛАВА 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1 Материалы исследования

Для получения сульфоалюминатного клинкера использовали различные материалы – известняк и известняковый отсев (Тульская обл.), два вида шлака вторичной переплавки алюминия, боксит (северо-онежский, Архангельская обл.), гипсовый камень (ООО «Кнауф Гипс Новомосковск») и фосфогипс (АО «Воскресенские Минеральные Удобрения») (табл. 2.1).

Таблица 2.1 – Химический состав сырьевых материалов для синтеза сульфоалюминатного клинкера (мас. %)

| Компонент смеси       | Химический состав, мас. % |                                |                                |       |       |                 |       |        |
|-----------------------|---------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|-------|-----------------|-------|--------|
|                       | SiO <sub>2</sub>          | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO   | SO <sub>3</sub> | ППП   | Сумма  |
| Известняк             | 2,77                      | 1,24                           | 0,58                           | 53,96 | 0,95  | 0,26            | 40,09 | 99,85  |
| Отсев известняковый   | 4,33                      | 3,40                           | 0,8                            | 54,5  | 0,2   | 0,15            | 35,68 | 99,06  |
| Шлак 1 (г. Мценск)    | 12,70                     | 51,50                          | 9,70                           | 2,90  | 12,40 | 0,10            | 10,00 | 99,30  |
| Шлак 2 (п. Львовский) | 9,00                      | 50,70                          | 5,50                           | 10,60 | 5,60  | 18,00           | 2,50  | 101,90 |
| Гипсовый камень       | 1,61                      | 0,86                           | 32,21                          | 3,38  | 38,3  | 18,32           | 4,45  | 99,31  |
| Боксит                | 12,93                     | 54,69                          | 5,28                           | 2,81  | 1,38  | 0,51            | 18,7  | 96,30  |
| Фосфогипс*            | 0,86                      | 0,55                           | 0,12                           | 41,38 | 0,12  | 48,21           | 7,01  | 99,87  |

\* - содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> – 1,13 мас. %

Шлак вторичной переработки алюминия является остатком после извлечения металлического алюминия из первичного алюминиевого шлака различными методами, такими как обжарка золы, шаровое измельчение, процесс вращающейся печи и т.д. [181-182]. Вторичный алюминиевый шлак содержит Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, небольшое количество металлического алюминия и в зависимости от технологии извлечения алюминия, различные элементы. При обработке хлоридами, вторичный алюминиевый шлак, согласно [183],



содержит 52,5-72,9 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 9,47-20,5 мас. %  $\text{SiO}_2$ , 0,98-1,58 мас. %  $\text{CaO}$ . А по [184], основными компонентами шлака являются  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . и  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ .

Поскольку традиционным промышленным способом переработки вторичного алюминиевого сырья, широко используемым на практике, является термическая обработка в среде расплавленных смесей хлоридов (в количестве 1,6-1,8 % от массы алюминиевой стружки) [185], то шлаки вторичной переплавки алюминия наряду с  $\text{Al}$  ( $d = 2,34; 2,02; 1,43 \text{ \AA}$ )  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $d = 2,54; 2,08; 1,599; 1,404; 1,374 \text{ \AA}$ ) содержат  $\text{KCl}$  ( $d = 3,15; 3,12; 2,60; 2,53 \text{ \AA}$ ) и  $\text{NaCl}$  ( $d = 2,73; 2,81; 2,82 \text{ \AA}$ ) (рисунок 2. 1).

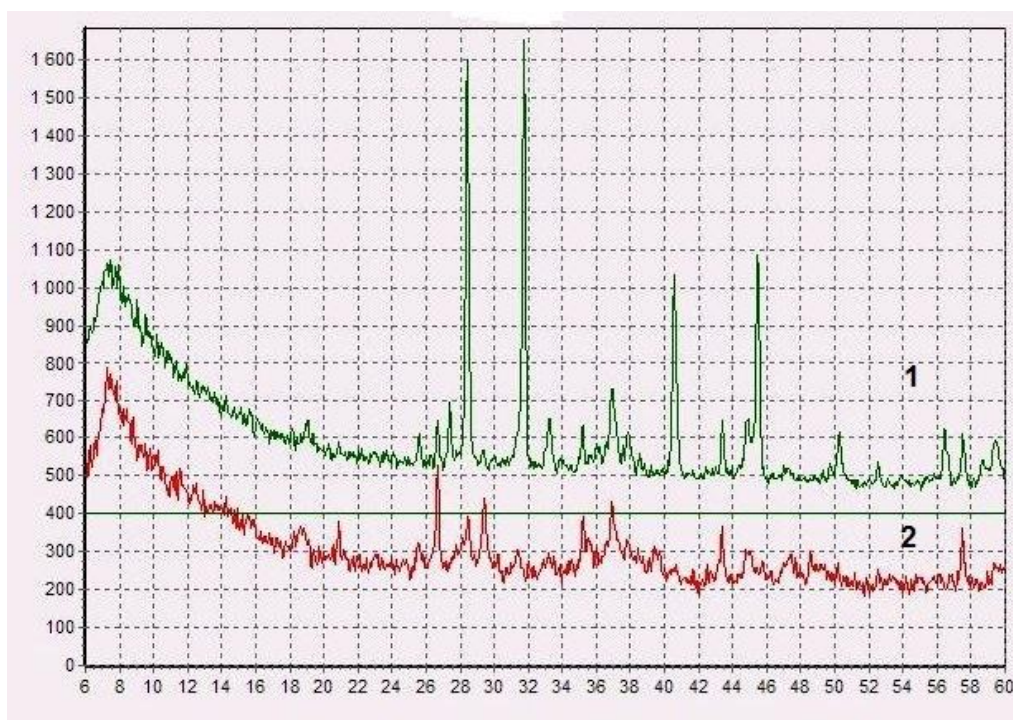


Рисунок 2.1 – Рентгенограмма шлаков вторичной переработки алюминия:  
1 – шлак 1, 2 – шлак 2

В работе используется сульфоалюминатный клинкер производства АО «Подольск-Цемент». Рентгенограмма САК представлена на рисунке 2.2.

По рентгенограмме можно сделать вывод, что в данном сульфоалюминатном клинкере содержатся такие фазы, как  $\text{C}_4\text{A}_3\hat{\text{S}}$  (3,754; 2,188; 2,168);  $\text{C}_2\text{A}\hat{\text{S}}$  (3,255);  $\text{C}_2\text{S}$  (2,751; 2,611);  $\text{C}_4\text{AF}$  (2,652; 2,784).

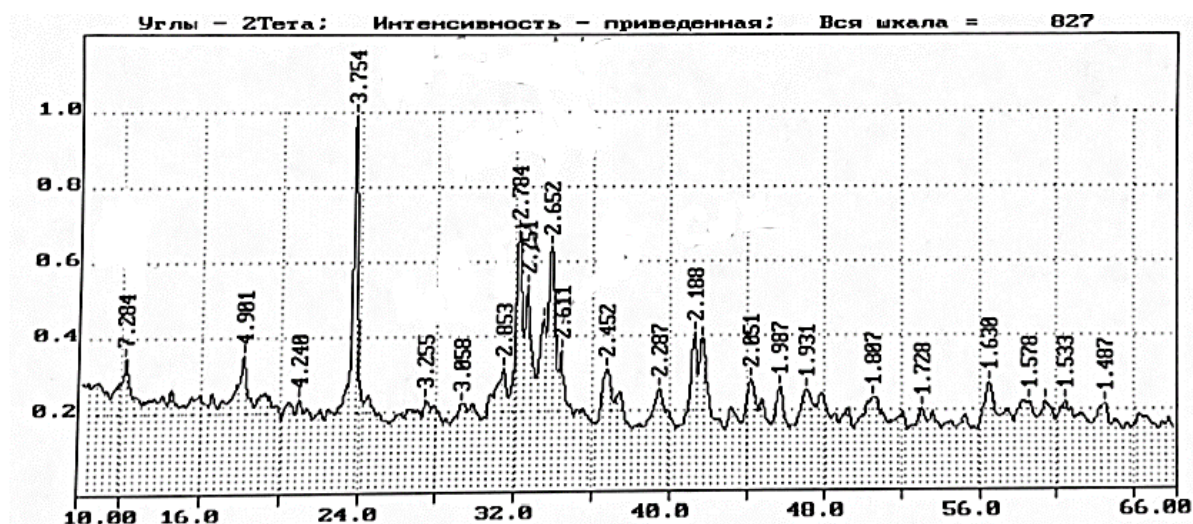


Рисунок 2.2 – Рентгенограмма САК

Для исследования свойств сульфоалюминатных цементов применяли золу-уноса (Люберецкая ТЭЦ), доменный гранулированный шлак (ООО «Тулачермет–Сталь»), известняк и метакраолин.

Для замедления сроков схватывания сульфоалюминатного цемента использовали добавку винной кислоты L+.

Для модификации состава и структуры сульфоалюминатного цемента при разработке состава сухой ремонтной гидроизоляционной смеси, использовали портландцемент ЦЕМ I 42,5 Н (АО «Подольск-Цемент») и сульфоалюминатный цемент (АО «Подольск-Цемент»), фракционированный кварцевый песок и пластификаторы Melflux 4930 и Melment F-10. Минералогический состав цементов приведен в таблицах 2.3 и 2.4.

Таблица 2.2 – Минералогический состав сульфоалюминатного цемента

| Цемент | Содержание, мас. % |                                 |                   |                                |     |     |          |
|--------|--------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----|-----|----------|
|        | C <sub>3</sub> S   | C <sub>4</sub> A <sub>3</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | CaO | ППП | побочные |
| САК    | 15                 | 65                              | 10                | 5                              | 2   | 2   | 1        |

Таблица 2.3 – Минералогический состав портландцемента

| Цемент | Содержание, мас. % |                  |                  |                   |
|--------|--------------------|------------------|------------------|-------------------|
|        | C <sub>3</sub> S   | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| ЦЕМ I  | 60                 | 17               | 8                | 15                |

## 2.2 Методы исследования

### 2.2.1 Приготовление сырьевых смесей

Для приготовления сырьевых смесей в шарообразную колбу помещают навески использования различных материалов. Далее в колбу добавляли резиновые пробки и проводили смешивание материалов в течении 30 мин. Затем из гомогенизированной смеси готовили окатыши диаметром 5 мм путем смешения шихты с водой.

### 2.2.2 Обжиг сырьевых смесей

Обжиг окатышей осуществляется на платиновой подложке в лабораторной печи (SCMOC) с силитовыми нагревателями. Обжиг образцов проходил при температуре 1250, 1300 и 1350 °С с изотермической выдержкой 30, 60 и 90 мин. Скорость подъёма температуры обычно составляла 500 °С в час. Обожженные окатыши подвергали резкому охлаждению на воздухе. Полученные спеки измельчали до полного прохождения порошка через сито 008.

### 2.2.3 Определение содержания свободного оксида кальция

В процессе обжига сульфоалюминатного клинкера происходит связывание СаО в сульфоалюминат кальция, белит и майенит. Степень завершенности процессов минералообразования оценивали по содержанию свободного СаО, определяемого этил-глицератным методом по [186].

Содержание свободного СаО (в мас. %) рассчитывают по формуле;

$$\text{СаО}_{\text{св}} = \frac{V \cdot T_{\text{СаО}}}{m} \times 100\% \quad (2.1)$$

где, V – количество раствора бензойной кислоты (уксуснокислого аммония), израсходованное на титрование мл;  $T_{\text{СаО}}$  – количество СаО, соответствующее

1 мл 0,1 н раствора бензойной кислоты (уксуснокислого аммония), г; м-навеска клинкера, г.

#### **2.2.4 Определение нормальной густоты и сроки схватывания цементного теста**

Нормальную густоту и сроки схватывания цементного теста определяли с использованием прибора Вика как на лабораторных образцах по [187], так и на стандартных по ГОСТ 30744-2001 [188]. Под нормальной густотой понимается такое количество воды для затворения, выраженное в процентах от массы цемента, при котором обеспечивается требуемая (нормируемая) консистенция цементного теста.

#### **2.2.5 Определение подвижности по расплыву кольца**

Подвижность по расплыву кольца  $P_k$  определяют по диаметру расплыва растворной смеси, вытекающей из металлического кольца при его поднятии по [189].

Приготовленную растворную смесь вносят в кольцо, установленное по центру стеклянной пластины, одним непрерывным приемом. Через 10-15 с после заполнения смесью кольцо поднимают вертикально на высоту от 10 до 15 см и отводят в сторону. Измерение диаметра расплыва растворной смеси выполняют линейкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях с погрешностью  $\pm 1$  мм. За результат принимают среднеарифметическое значение результатов двух подученных измерений. Полученное среднеарифметическое значение округляют с точностью до 5 мм [189].

#### **2.2.6 Определение подвижности по расплаву конуса**

Подвижности по расплаву конуса определяют по диаметру расплыва растворной смеси, помещенной в форму – конус, после снятия формы и встряхивания смеси на растряхивающем столике по [189].

Форму устанавливают строго по центру встряхивающего столика, при этом отклонение от центра пластинки не должно превышать 1 мм. Перед установкой поверхность столика и форму протирают влажной тканью для удаления загрязнений и обеспечения плотного сцепления. Заранее приготовленную растворную смесь заливают в форму до верхнего уровня, излишки удаляют металлической линейкой. При необходимости между стенками формы и смесью проводят тонким шпателем, слегка увлажнённым влажной тканью, для устранения пустот и равномерного прилегания. Через 10 – 15 с форму аккуратно поднимают строго вертикально и выполняют встряхивание растворной смеси 15 раз с равномерной частотой один раз в секунду. Измерение диаметра расплыва растворной смеси выполняют линейкой в двух взаимно перпендикулярных направлениях с погрешностью  $\pm 1$  мм. За результат принимают среднеарифметическое значение результатов двух подученных измерений. Полученное среднеарифметическое значение округляют с точностью до 5 мм [189].

### **2.2.7 Определение предела прочности цементного камня при изгибе и сжатии**

Формование образцов осуществляли двумя методам: по стандартной методике (изготавливались образцы размером 40x40x160 мм [188] и по лабораторной методике (изготавливались образцы размером 10x10x30 мм [187]).

Стандартные образцы применяли для определения физико – механических свойств цементного камня на прессе МИЦИС – 300/10 -1М, в то время как лабораторные образцы испытывали на испытательной машине Р-05 (Ивановское ПО «Точмаш») и гидравлическом прессе ПРГ-1-50 с ходом поршня 50 мм.

Для определения предела прочности при изгибе отбирали 3 бездефектных образца, которые испытывали на машине ПГ-0,5. Прочности на сжатие определяли по шести половинкам этих же образцов с применением

методов статистической обработки экспериментальных данных. Испытания проводили в срок 1, 3, 7, 14 и 28 сут.

### **2.2.8 Рентгенофазовый анализ**

Фазовый состав синтезированных клинкеров определяли с помощью метода рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 и на рентгеновском дифрактометре DX2700BH (Dandong Haoyuan Instrument Co., Ltd., Китай) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### **2.2.9 Исследование микроструктуры образцов**

Микроскопический анализ образцов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на растровом электронном микроскопе JEOL 1610LV (JEOL, Япония) и энергодисперсионном спектрометре для электронно-зондового микроанализа SSD X-Max Inca Energy (Oxford Instruments, Великобритания) в Центре коллективного пользования РХТУ им. Д.И. Менделеева.

### **2.2.10 Определение плотности и пористости**

Определение истинной плотности цементных образцов выполняли пикнометрическим методом по [187], для чего, после предварительного высушивания образцов, растирали в ступке до прохождения через сито № 008.

Пикнометры и образцы взвешиваются на технических весах, затем заливали керосин таким образом, чтобы он полностью покрывал цементных порошок и на 1/3 объема не доходил до горлышка пикнометра. После чего пикнометры присоединяли к струйному вакуум-насосу на 60 мин и затем вновь взвешивали образцы.

Кажущуюся плотность  $\rho$  г/см<sup>3</sup> или в кг/м<sup>3</sup> определяли по методике [187]:

$$\rho_{\text{каж}} = \frac{m_{\text{сух}}}{m_{\text{сух}} - m_{\text{гидр}}} * \rho_{\text{ж}} * 100\% \quad (2.2)$$

где  $m_{\text{гидр}}$  – масса образца, определенная гидростатическим взвешиванием, а  $\rho_{\text{ж}}$  – плотность жидкости, не взаимодействующей с цементным камнем (керосин)

Общую, открытую и закрытую пористость образцов определяли по формуле:

$$P_{\text{общ}} = \frac{\rho_{\text{ист}} - \rho_{\text{каж}}}{\rho_{\text{ист}}} * 100\% \quad (2.3)$$

$$P_{\text{откр}} = \frac{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{сух}}}{m_{\text{нас.ж}} - m_{\text{гидр}}} * \rho_{\text{ж}} * 100\% \quad (2.4)$$

где  $m_{\text{нас.ж}}$  – масса образца, насыщенного жидкостью, не взаимодействующей с цементным камнем (керосин)

$$P_{\text{закр}} = P_{\text{общ}} - P_{\text{откр}} \quad (2.5)$$

## ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

### 3.1 Синтез сульфоалюминатных клинкеров

Для получения сульфоалюминатного клинкера в качестве алюминийсодержащего компонента были взяты шлаки вторичной переплавки алюминия и для сравнения боксит. Сульфатный модуль был установлен равным  $\hat{S}_M = 0,26$  и алюминатный модуль –  $A_M = 1,82$ . Было составлено 6 смесей (табл. 3.1).

Таблица 3.1 – Количество материалов для приготовления сырьевых смесей

| Компонент смеси    | Содержание компонентов, мас. % |          |          |          |          |          |
|--------------------|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|----------|
|                    | 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    |
| Алюминатный шлак 1 | -                              | 10,00    | 10,00    | 27,67    | -        | 39,18    |
| Алюминатный шлак 2 | 17,56                          | -        | 16,67    | 15,09    | 45,10    | -        |
| Гипсовый камень    | 5,00                           | 10,47    | 5,00     | 5,00     | 5,00     | 9,61     |
| Боксит             | 25,46                          | 28,81    | 16,26    | -        | -        | -        |

В [183] показано, что если основными структурами, слагающими исходный солевой шлак являются шпинель  $((Mg, Fe) \cdot O \cdot Al_2O_3)$ , кварц  $(SiO_2)$ , кремний  $(Si)$ , корунд  $(\alpha-Al_2O_3)$ , бемит  $(\gamma-AlO(OH)_3)$  и ряд соединений с процентным содержанием ниже 3 %, то после термообработки при температуре 1200 °С этого шлака с добавлением оксида кальция изменяется фазовый состав и основными фазами являются майенит  $(C_{12}A_7)$  – 40 %; белит  $(\beta-C_2S)$  – 22 %; геленит – 23 %; периклаз  $(MgO)$  – 7 % (концентрация остальных соединений не превышает 3 %).

Термодинамическими расчетами реакций взаимодействия оксида алюминия с компонентами рафинировочного шлака установки «печь-ковш» подтверждена вероятность образования алюминатов и алюмосиликатов кальция с температурами плавления 1527–1765 °С, которые в системах  $CaO-Al_2O_3-SiO_2$  и  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  образуют ряд легкоплавких эвтектик с



температурами плавления 1170, 1265, 1310, 1335, 1345 С и 1160, 1222, 1295 °С соответственно, являющихся причиной разжижения рафинировочных шлаков [190-196]. Известно о разработке различных вяжущих материалов при использовании шлаков вторичной переплавки алюминия [183, 185, 197, 198].

Шлаки вторичной переплавки алюминия различаются по химическому составу в зависимости от производства, но в целом близки по составу к бокситам (см. таблицу 2.1). Это свидетельствует о том, что можно заменить бокситы алюминатными шлаками при получении сульфоалюминатного клинкера.

Обжиг сырьевых смесей проводился при температурах 1250, 1300 и 1350 °С с изотермической выдержкой 30, 60 и 90 мин. После обжига полученные клинкеры измельчали до полного прохождения порошка через сито 008. Степень завершенности процесса минералообразования оценивалась по степени усвоения оксида кальция (рисунки 3.1–3.6).

Для состава 1 (рисунок 3.1) содержание свободного CaO при температуре 1250 °С составляет 0,9-1,7 мас. %. При температуре 1350 °С в течение 60 мин оксид кальция полностью связывается, и, соответственно, завершаются процессы минералообразования.

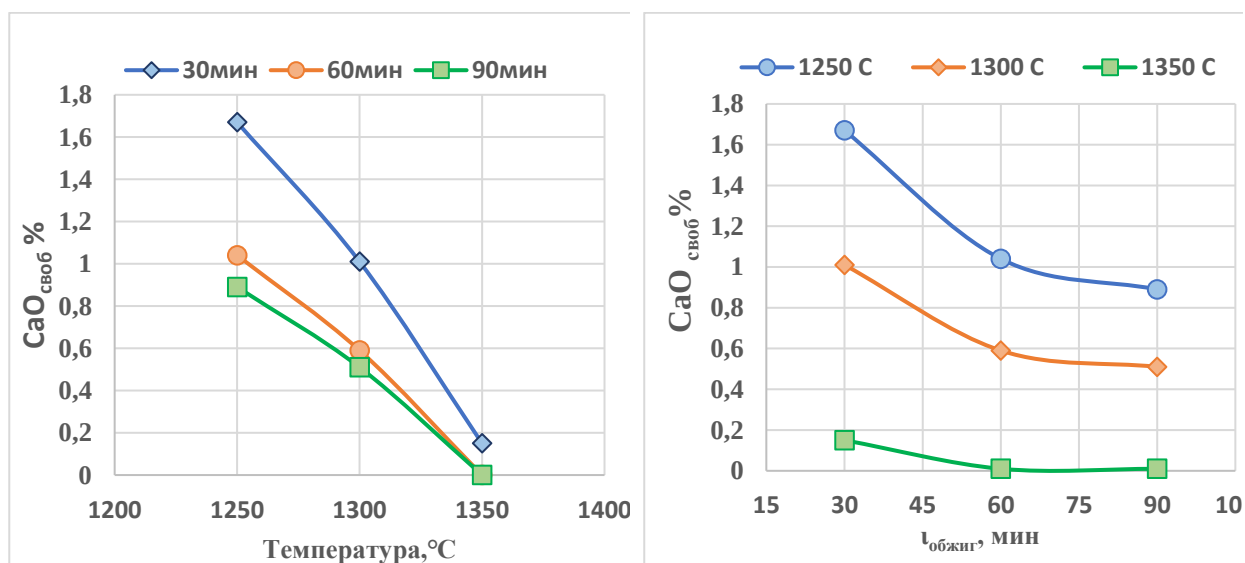


Рисунок 3.1 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 1

Как показано на рисунке 3.2, для состава 2 содержание свободного CaO составляет 0,03-0,23 мас. %. Это указывает на эффективное протекание реакций усвоения оксида кальция при обжиге при температуре 1250 °С. Практически полное связывание CaO и завершение процессов минералообразования для данного состава наблюдается при температуре 1300°С в течение 60 мин.

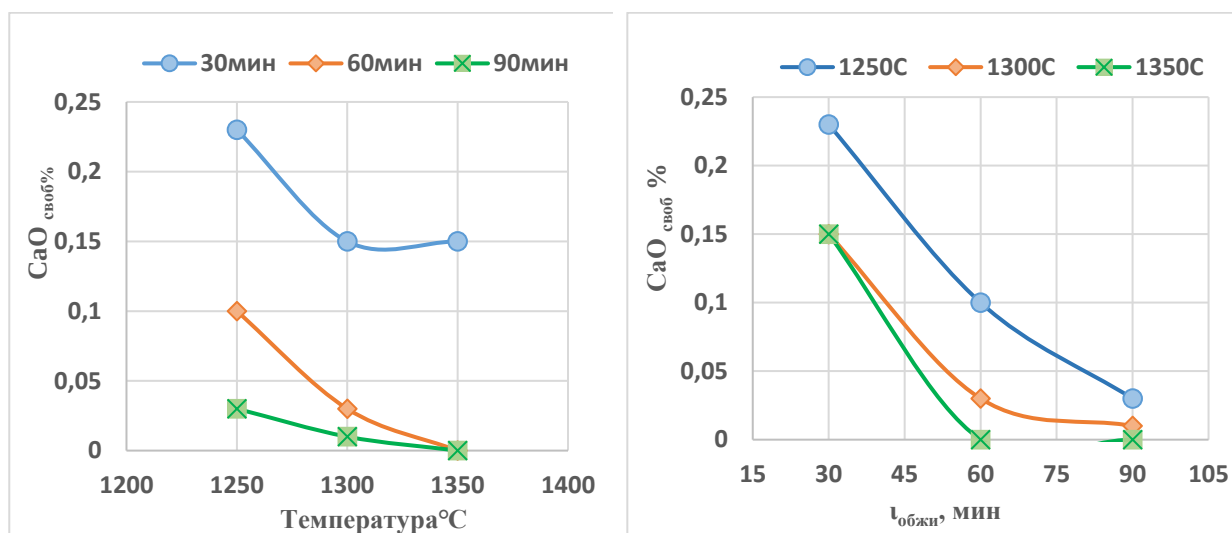


Рисунок 3.2 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 2

Согласно рисунку 3.3, в клинкере состава 3 содержание свободного CaO уже выше и составляет 0,6–1,3 мас. %. Полное усвоение CaO и завершение процессов минералообразования фиксируются при температуре 1350 °С в течение 90 мин.

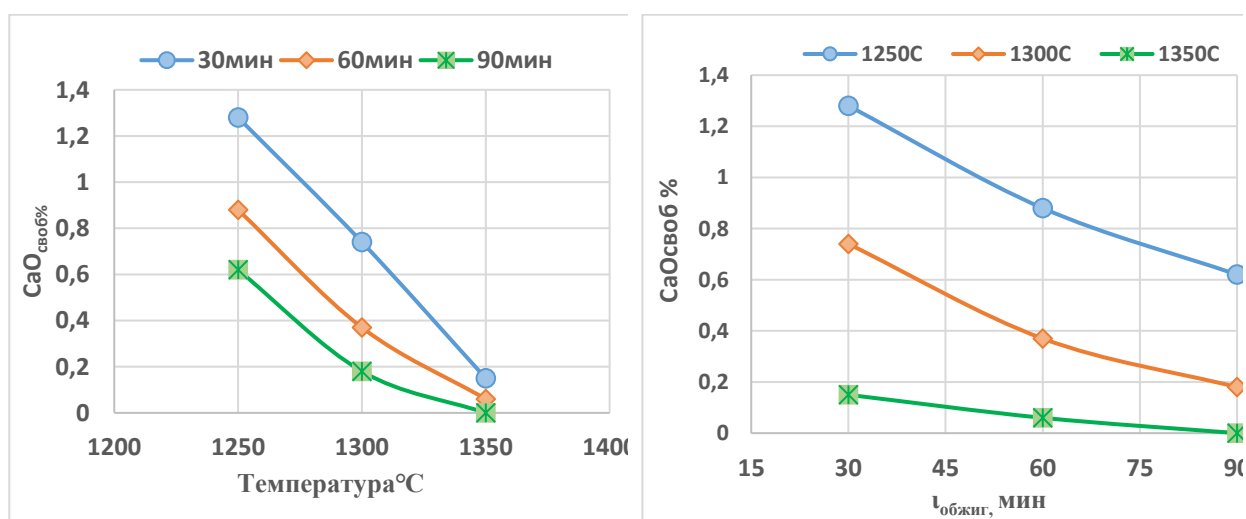


Рисунок 3.3 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 3

В составе 4 (рисунок 3.4) содержание свободного СаО в клинкере варьируется от 0,05 до 0,5 мас. % при обжиге при температуре 1250 °С. Полное связывание оксида кальция и завершение процессов минералообразования достигаются при температуре 1300 °С в течение 90 мин или при температуре 1350 °С в течение 60 мин.

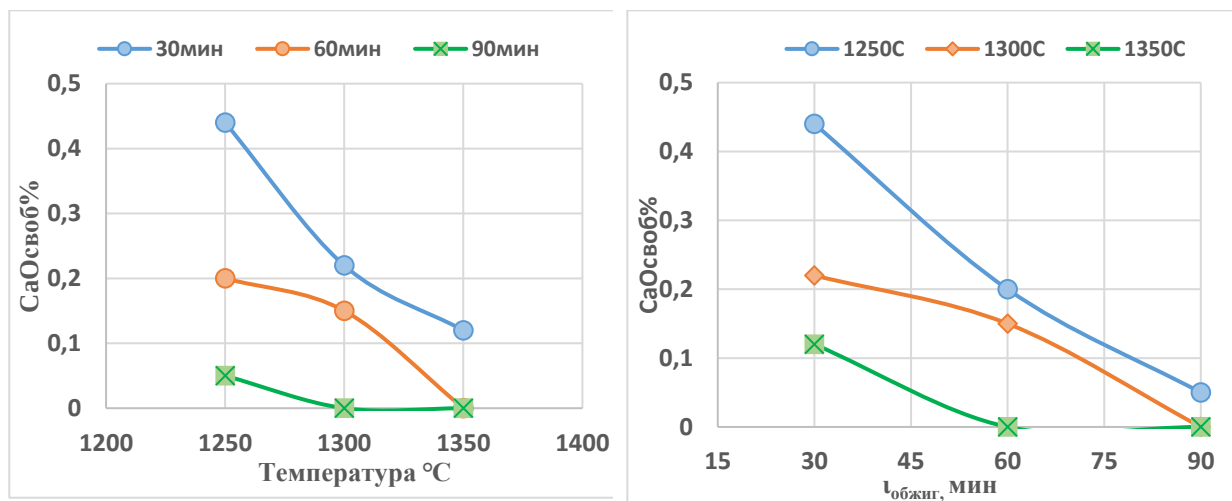


Рисунок 3.4 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 4

Для состава 5 (рисунок 3.5) содержание свободного СаО довольно высокое и составляет 1,5-2,5 мас. % при температуре обжига 1250 °С. Даже при обжиге при 1350 °С в течение 90 мин в клинкере состава 5 сохраняется остаточное количество свободного СаО.

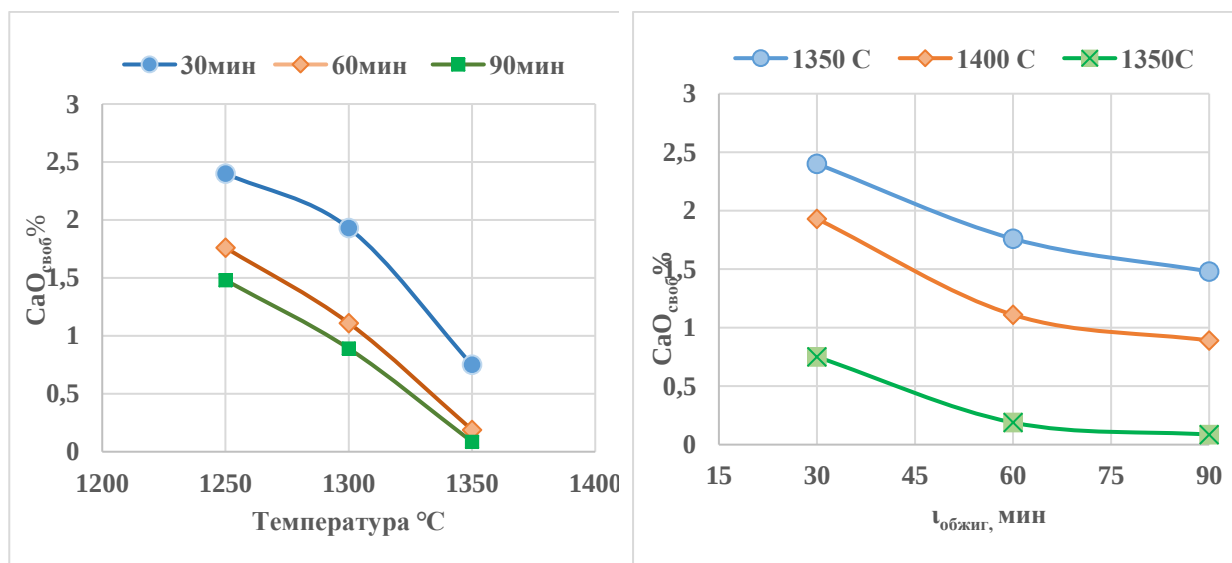


Рисунок 3.5 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 5

Для клинкера состава 6 (рисунок 3.6) при температуре обжига 1250°C содержание свободного CaO составляет 0,3–0,7 %. Полное усвоение оксида кальция, свидетельствующее о завершении процессов минералообразования, наблюдается при температуре 1300°C в течение 90 мин или при температуре 1350°C в течение 60 мин.

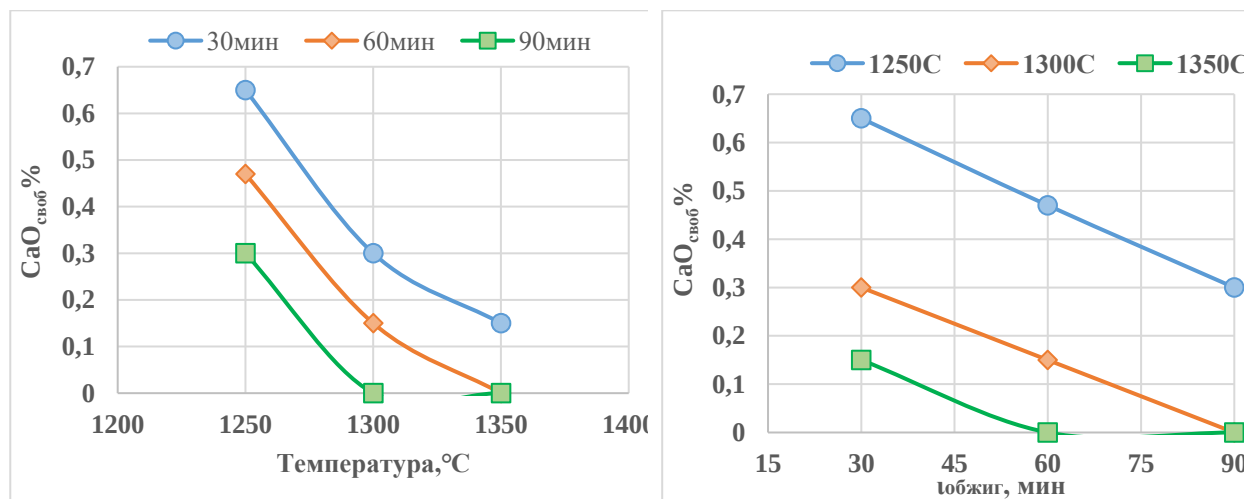


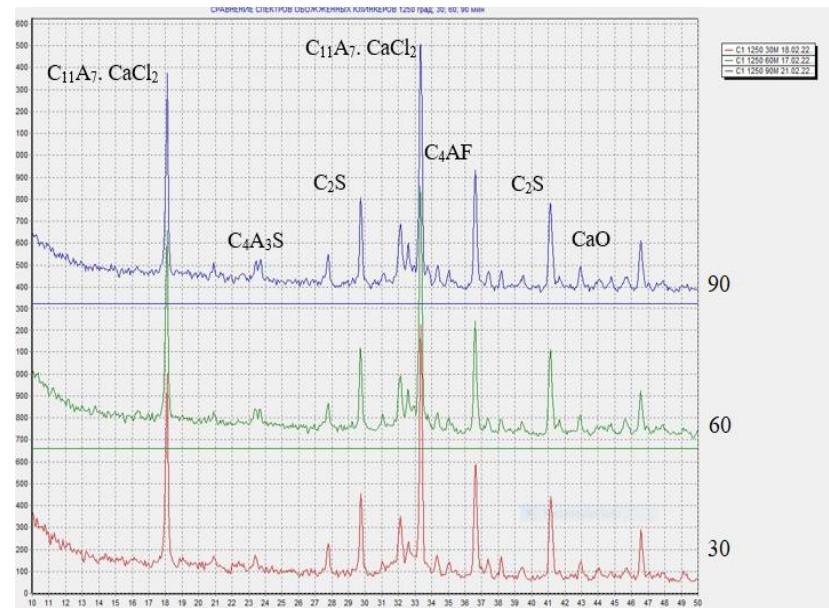
Рисунок 3.6 – Влияние температуры и времени обжига на содержание свободного оксида кальция в клинкерах состава 6

Анализ полученных данных показывает, что усвоение оксида кальция в клинкерах составов (2, 4 и 6) происходит более интенсивно, чем в других составах [199-200]<sup>12</sup>.

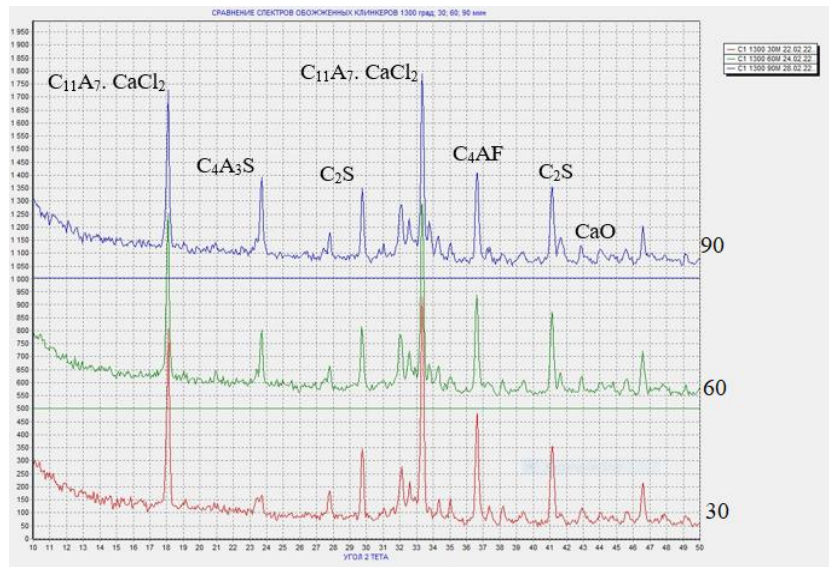
Клинкеры, полученные при различных режимах, были изучены с помощью метода рентгенофазового анализа (рисунок 3.7-3.12). В клинкере состава 1, полученном при температуре 1250 °C, основную фазу составляет майенит  $C_{12}A_7$ , температуры независимо от времени изотермической выдержки (рисунок 3.7). Наличие хлоридов в составе алюминатных шлаков позволяет предположить, что могут образовываться и твердые растворы  $C_{12}A_7$  с  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$ , поскольку межплоскостные расстояния фаз очень близки.

<sup>1</sup> 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.

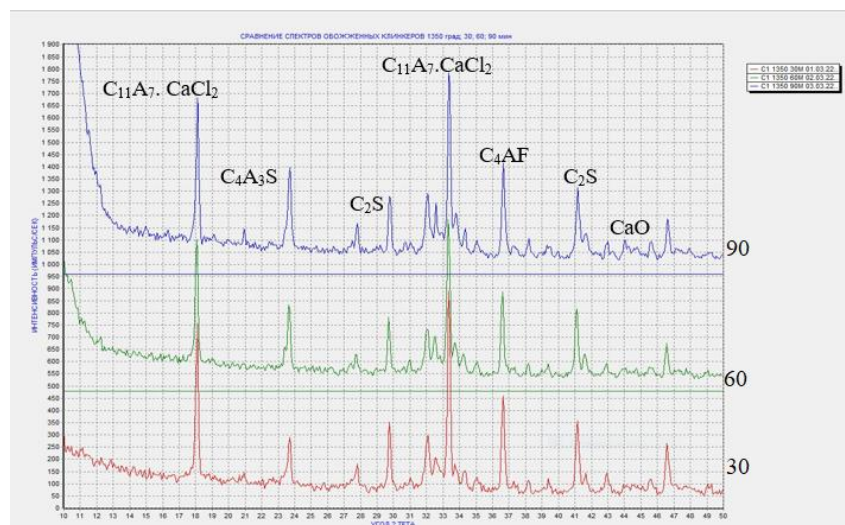
<sup>2</sup> Чжо Мью Манн. Получение сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов/ Чжо Мью Манн, Мин Хеин Хтет, Е.Н. Потапова, И.Ю. Бурлов // Успехи в химии и химической технологии. 2022. Том 36. № 3(252). С. 144-146.



a



б



в

Рисунок. 3.7 – Рентгенограммы клинкеров состава 1, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350

Согласно [201-203], «в результате интенсивной возгонки галогена и наличия крупных полостей в структуре  $C_{12}A_7$  образуются твердые растворы галогеналюмината кальция с переменным содержанием  $CaO$ ,  $CaX_2$ , ( $X - F, Cl$ ) и  $Fe_2O_3$ ».

При дальнейшем повышении температуры наблюдается повышение содержания сульфоалюминатной фазы  $C_3A_3\check{S}$ , однако синтез майенита продолжается. Наибольшее количество майенита и минимальное содержание САК образуется при обжиге при температуре  $1300^{\circ}C$  и  $1350^{\circ}C$ .

При обжиге состава 2 при температуре  $1250^{\circ}C$  образуется более 85 % сульфоалюмината кальция, при этом майенит присутствует в незначительном количестве (рисунок 3.8). С увеличением времени спекания до 60 мин количество сульфоалюмината кальция возрастает до 90 %, после чего начинает снижаться при увеличении длительности обжига до 90 мин. При температуре  $1300^{\circ}C$  при обжиге в течение 60 мин достигается максимальное количество сульфоалюмината кальция (95 %). Увеличение температуры обжига не приводят к изменению количества САК.

Особенно выраженное усиление кристаллизации фаз майенита и сульфоалюмината кальция при увеличении времени выдержки до 90 мин указывает на достижение термодинамически благоприятных условий для синтеза сульфоалюминатного клинкера. Максимальное количества майенита и минимальное содержание сульфоалюмината кальция достигается при обжиге состава 3 при температуре  $1300^{\circ}C$  и  $1350^{\circ}C$  (рисунок 3.9). При обжиге состава 3 при температуре  $1250^{\circ}C$  в клинкере доминирует фаза майенита  $C_{12}A_7$  вне зависимости от времени обжига (рисунок 3.9).

Для состава 4 (рисунок 3.10) в клинкере при обжиге при  $1250^{\circ}C$  преобладает фаза майенита  $C_{12}A_7$  не зависимо от времени обжига. С повышением температуры в клинкере наблюдается увеличение содержания САК, при этом майенит также продолжает образовываться. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция фиксируется при температуре  $1300^{\circ}C$  в течение 90 мин.



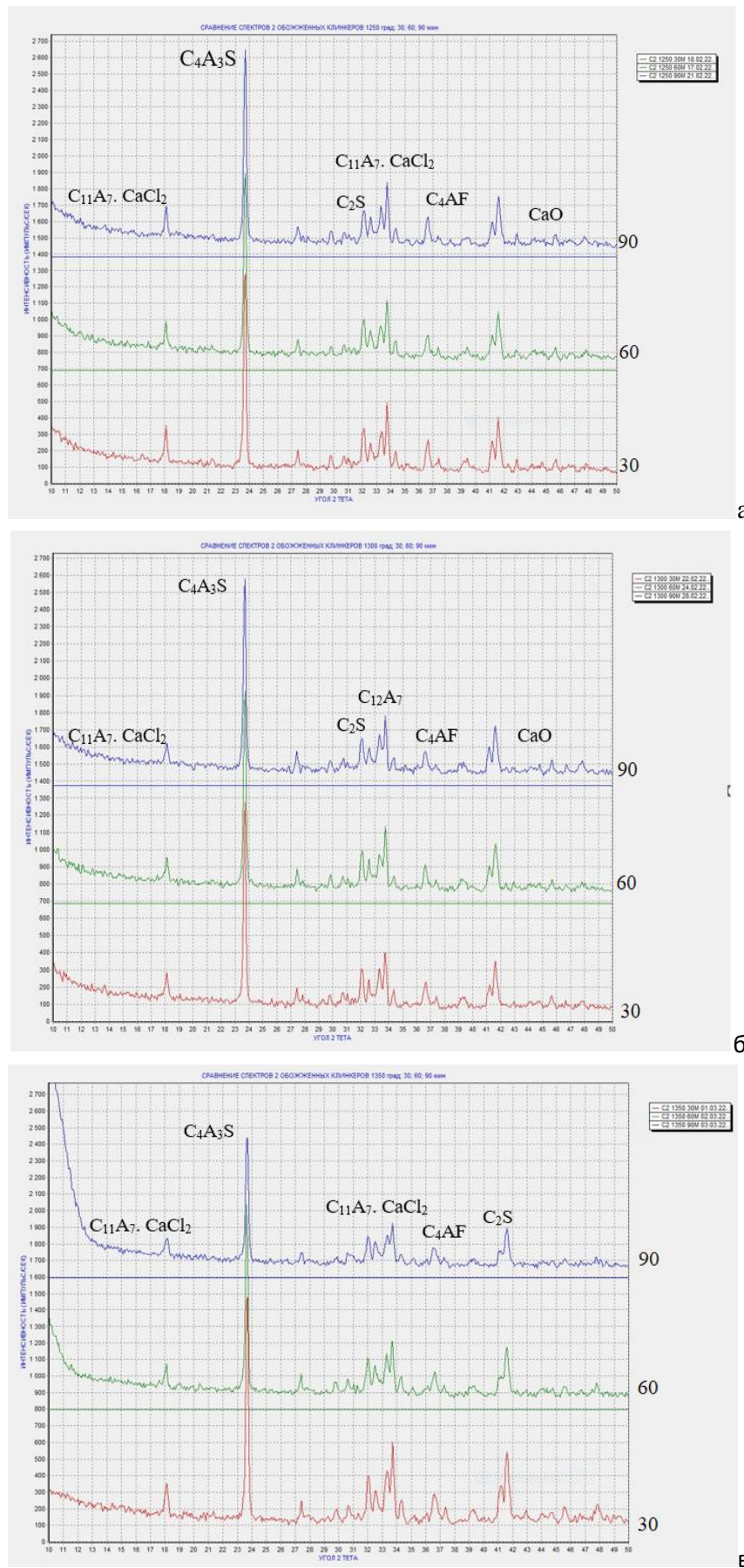


Рисунок. 3.8 – Рентгенограммы клинкеров состава 2, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350

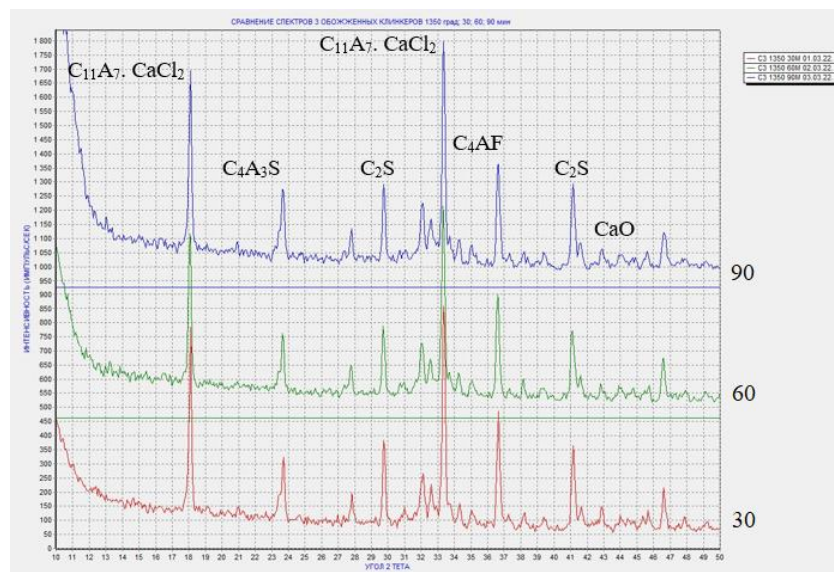
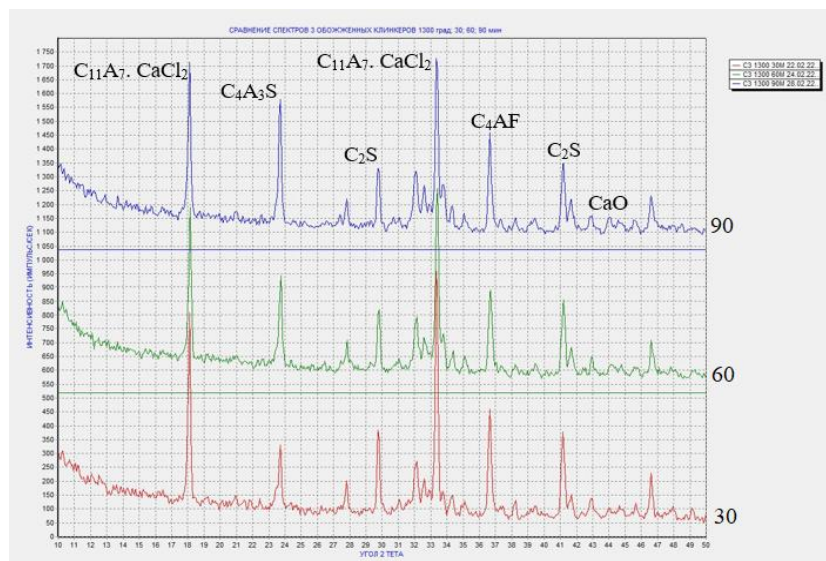
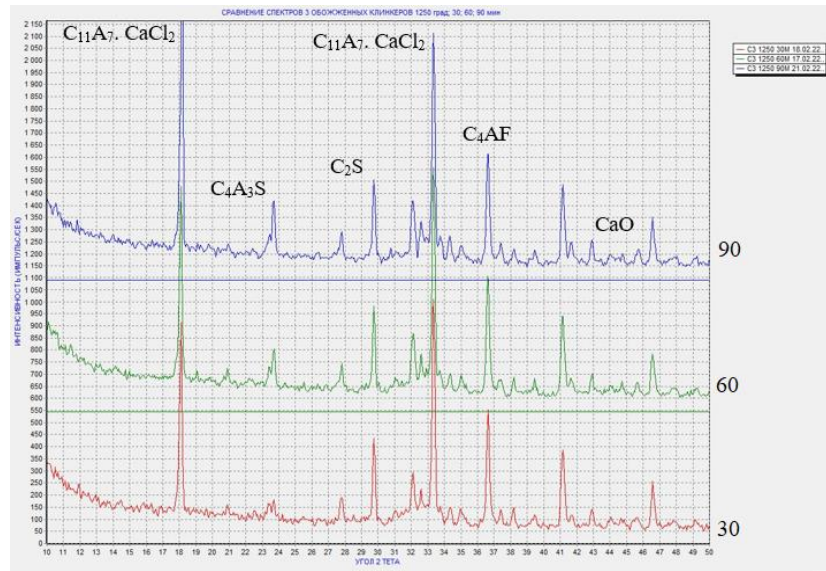


Рисунок. 3.9 – Рентгенограммы клинкеров состава 3, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350



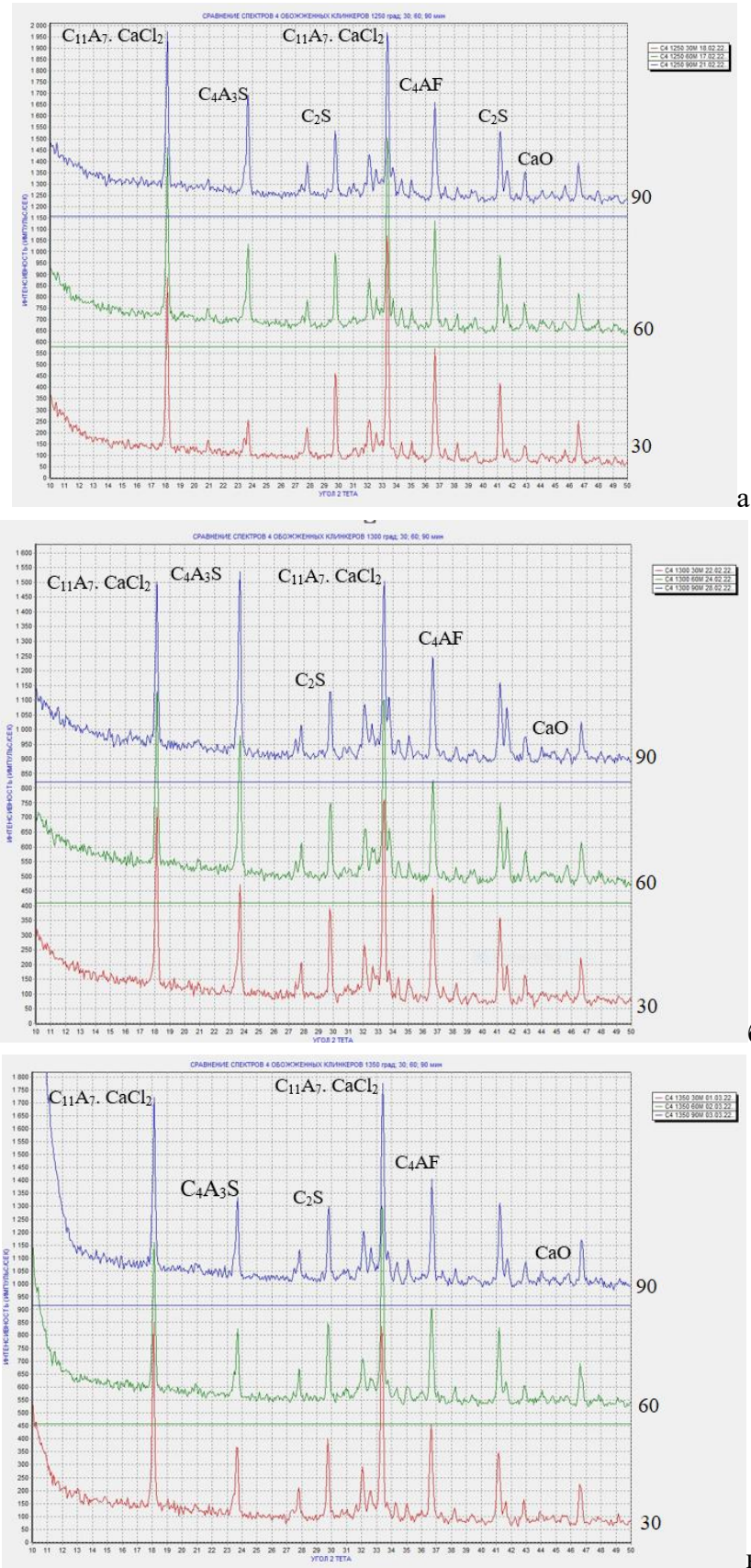


Рисунок. 3.10 – Рентгенограммы клинкеров состава 4, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350

Наибольшее содержание майенита и меньшее количество сульфоалюмината кальция образуется при обжиге состава 4 при температуре 1350 °С.

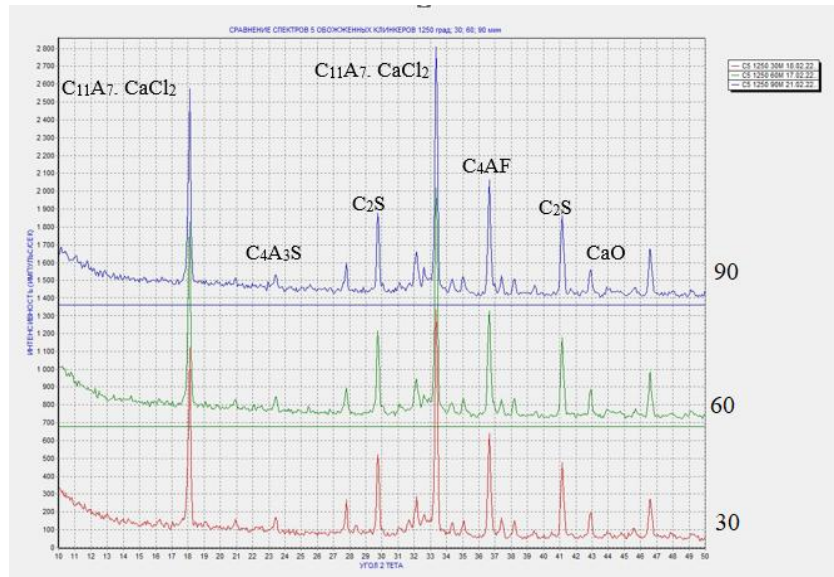
В результате обжига состава 5 при температуре 1250 °С в клинкере преобладает фаза майенита  $C_{12}A_7$  (рисунок 3.11). Повышение температуры приводит к увеличению САК, однако образование майенита продолжается. Наибольшее содержание майенита и меньшее количество сульфоалюмината кальция образуется при обжиге состава 5 при температуре 1300 °С и 1350 °С.

Фаза майенита  $C_{12}A_7$  преобладает в клинкере, полученном при обжиге состава 6 при температуре 1250 °С (рисунок 3.12). Повышение температуры способствует увеличению содержания сульфоалюмината кальция в клинкере, однако образование майенита также продолжается. Оптимальные условия для получения наибольшего количества САК и наименьшего – майенита достигаются при температуре 1300 °С в течение 60 мин.

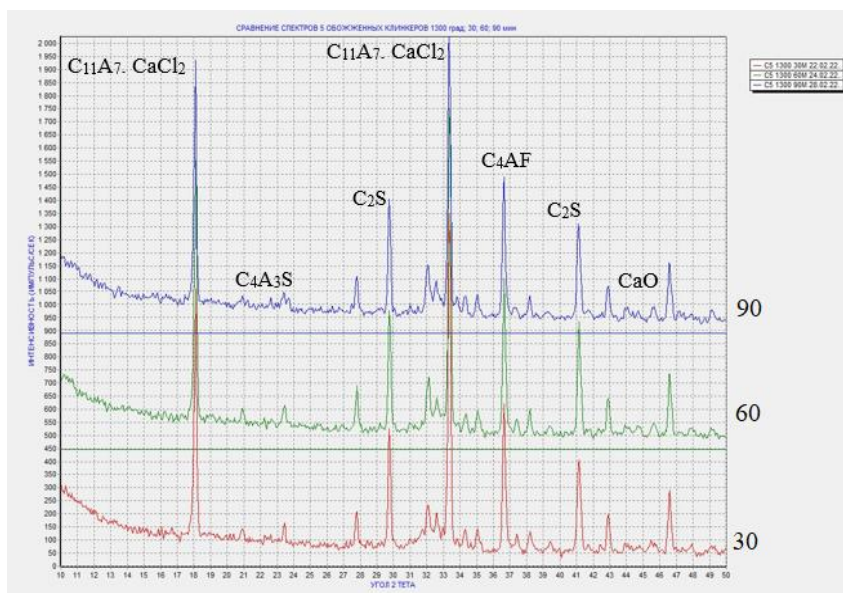
Вероятно, примесные элементы, содержащиеся в алюминатном шлаке, способствуют, в первую очередь, синтезу майенита. В идеале сульфоалюминатный клинкер должен состоять преимущественно из фазы сульфоалюмината кальция, в то время как присутствие майенита или  $C_{11}A_7 \cdot CaCl_2$  является нежелательным. Таким образом, лучшим составами следует считать другие составы, полученные на основе боксита и алюминатного шлака.

В результате обжига в составе 1 наблюдается увеличение количества майенита (содержание минерала оценивалось по интенсивности основного дифракционного отражения  $d = 4,9050 \text{ \AA}$ ) и незначительное содержание сульфоалюмината кальция ( $d = 3,8000 \text{ \AA}$ ) (рисунок 3.13). Интенсивность дифракционных отражений  $C_{12}A_7$  намного превышает интенсивность линий САК.

Применительно к составу 2 видно (рисунок 3.14), что наблюдается снижение содержания минерала майенита и повышение количества САК.



а



б

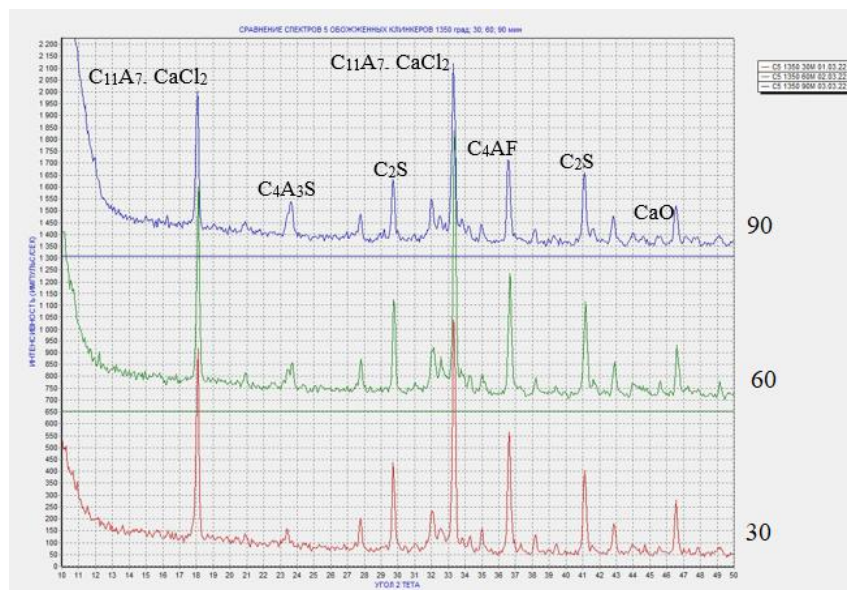


Рисунок. 3.11 – Рентгенограммы клинкеров состава 5, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350



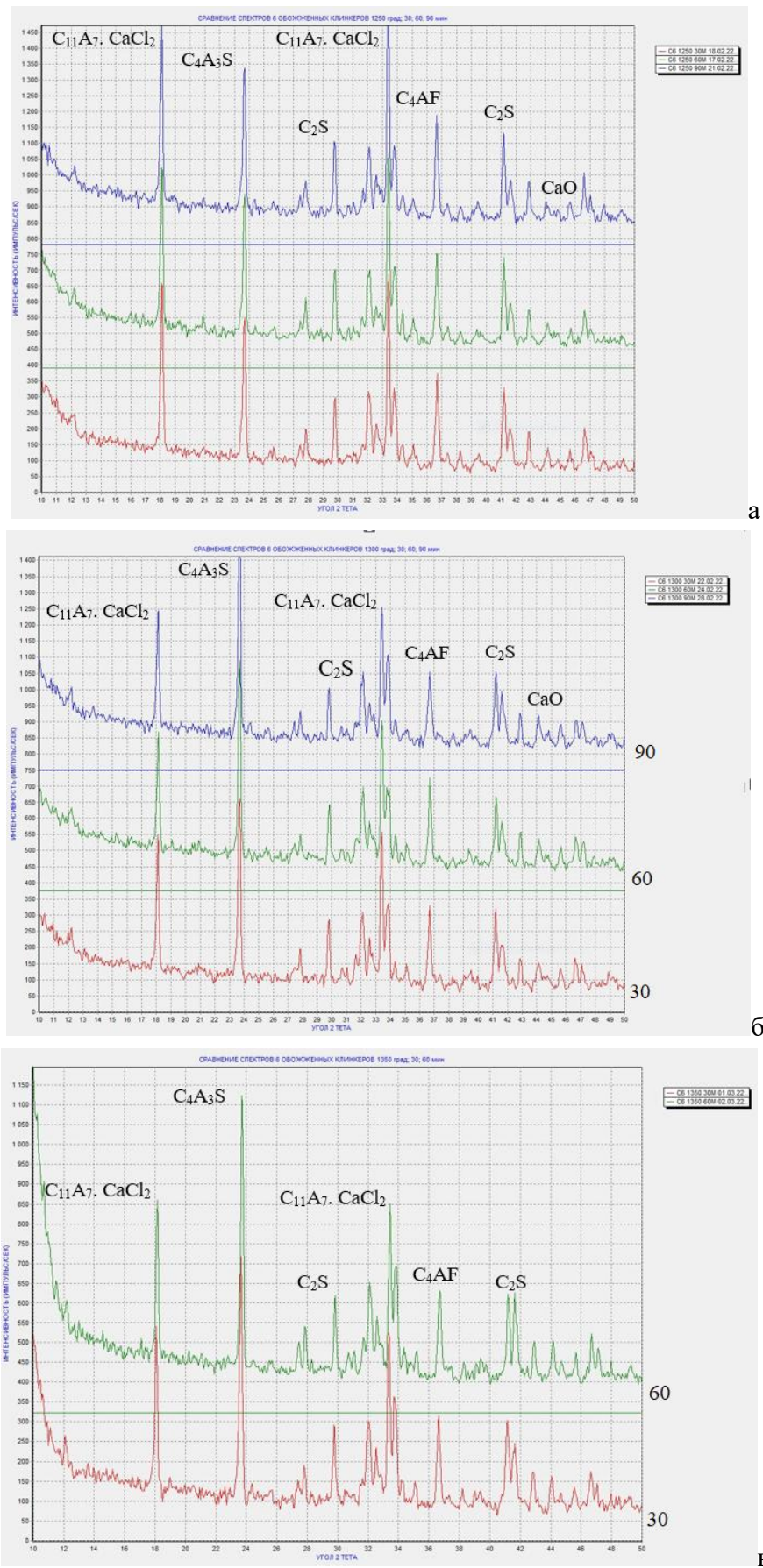


Рисунок. 3.12 – Рентгенограммы клинкеров состава 6, обожженных при температуре, °C: а – 1250; б – 1300; в – 1350

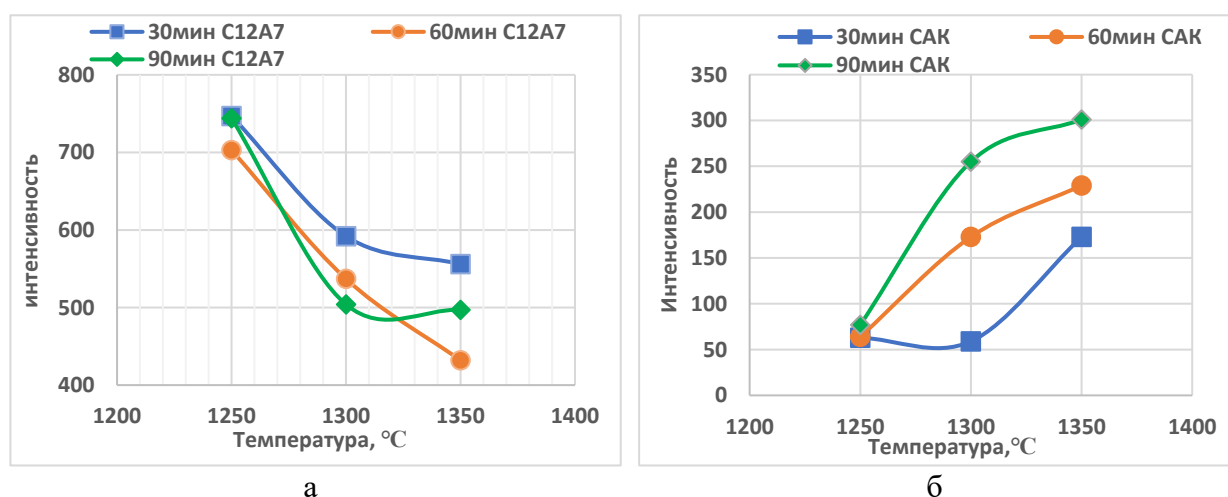


Рисунок 3.13 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (а) и САК (б). Состав 1

При этом, независимо от температуры обжига, небольшие количества САК образуется при обжиге в течение 30 мин.

При увеличении времени выдержки до 60 мин, температура практически не влияет на количество образующегося сульфоалюмината кальция [160]. 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.

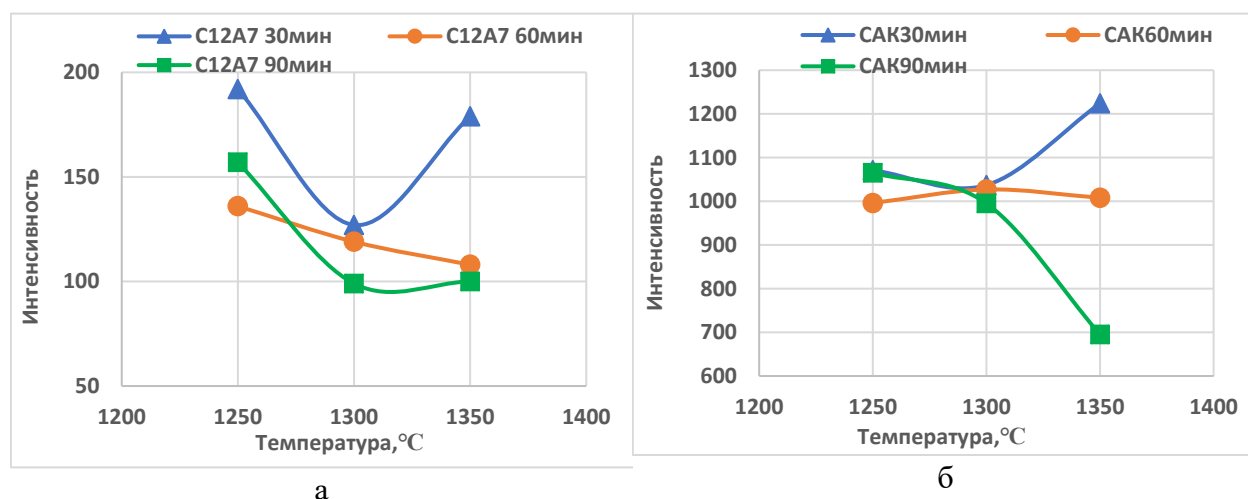


Рисунок 3.14 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (а) и САК (б). Состав 2

При обжиге состава 3 при температуре 1250 °C в клинкере преобладает фаза майенита C<sub>12</sub>A<sub>7</sub>, вне зависимости от времени обжига. При повышении

температуры в клинкере увеличивается количество САК, но майенит также продолжает образовываться. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция и наименьшее количество майенита  $C_{12}A_7$  при температуре 1300 °С в течение 90 мин (рисунок 3.15).

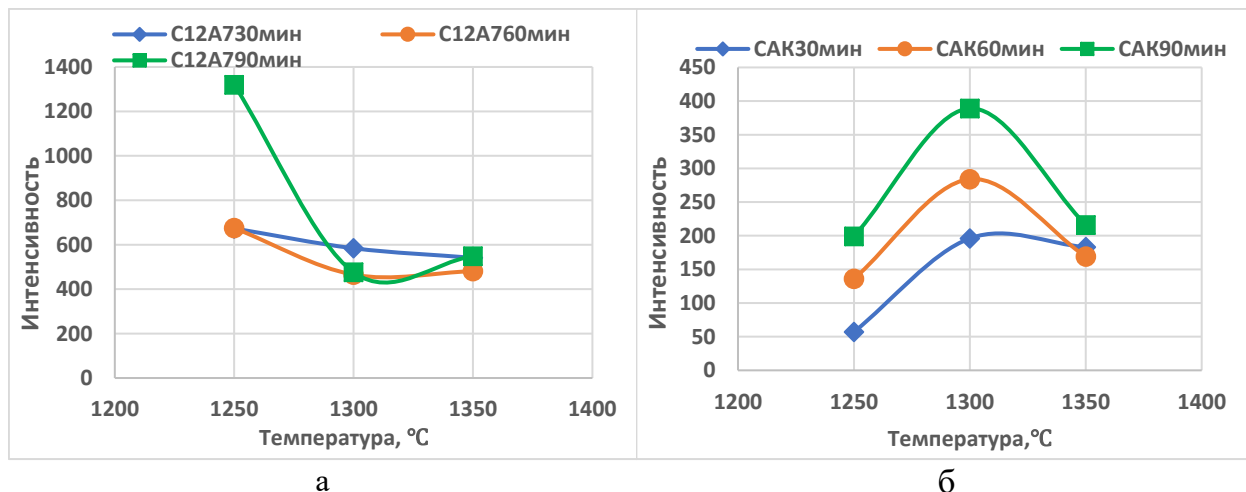
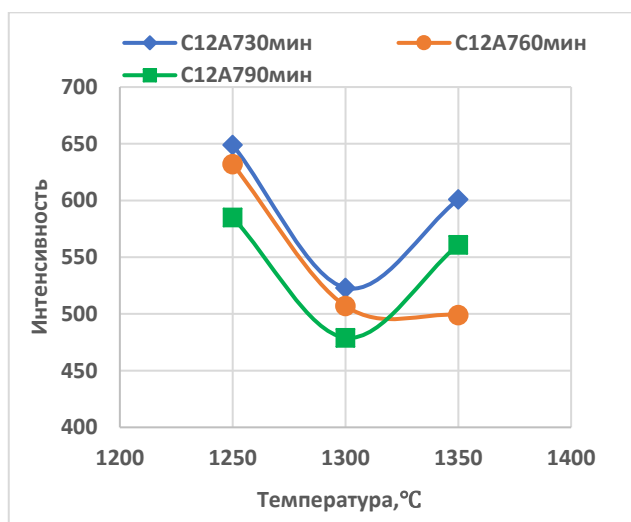


Рисунок 3.15 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б). Состав 3

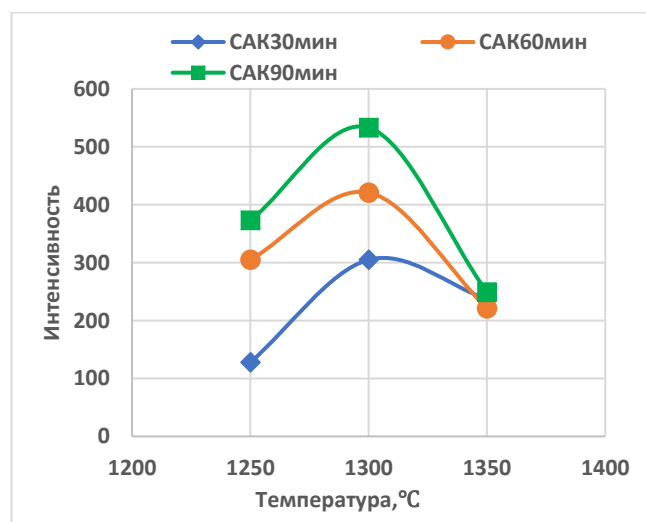
При обжиге состава 4 при температуре 1250 °С в клинкере преобладает фаза майенита  $C_{12}A_7$ . С увеличением температуры в клинкере наблюдается увеличение содержания сульфоалюмината кальция, однако майенит также продолжает образовываться. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция по интенсивности при температуре 1300 °С в течение 90 мин. Наибольшее содержание майенита и меньшее количество сульфоалюмината кальция образуется при обжиге состава 4 при температуре 1350 °С (рисунок 3.16).

При обжиге состава 5 при температуре 1250 °С в клинкере преобладает фаза  $C_{12}A_7$ . При повышении температуры в клинкере увеличивается количество САК, но майенит также продолжает образовываться.

Наибольшее содержание майенита и меньшее количество сульфоалюмината кальция по интенсивности образуется при обжиге состава 5 при температуре 1250 °С (рисунок 3.17).

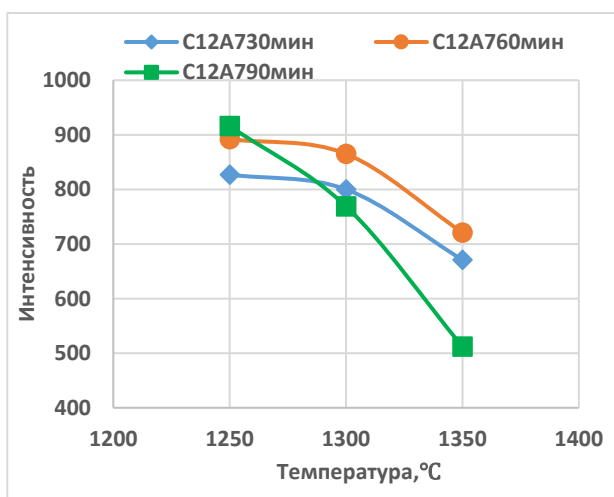


а

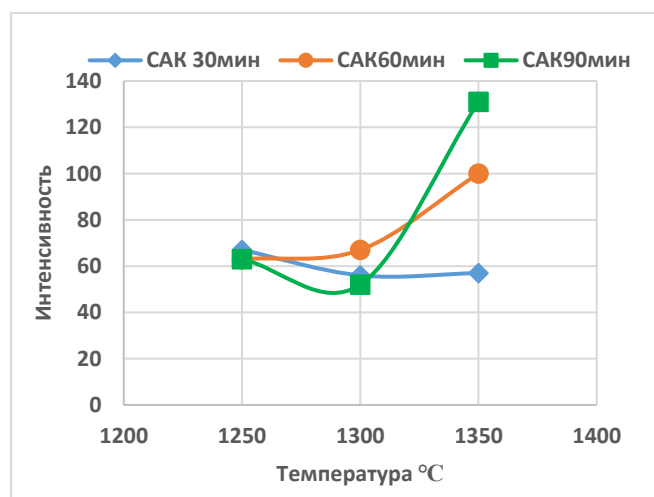


б

Рисунок 3.16 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б). Состав 4



а



б

Рисунок 3.17 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б). Состав 5

Обжиг состава 6 при температуре 1250 °C приводит к образованию клинкера с доминирующей фазой майенита. С повышением температуры содержание сульфоалюмината кальция в клинкере возрастает, однако образование фазы майенита продолжается. При температуре 1300 °C в течение 60 мин для состава 6 достигается наибольшее содержание САК и наименьшее количество майенита согласно интенсивности дифракционных пиков.

Основные минеральные фазы, полученные в клинкерах состава 6 при различных режимах обжига, представлены на рисунке 3.18.

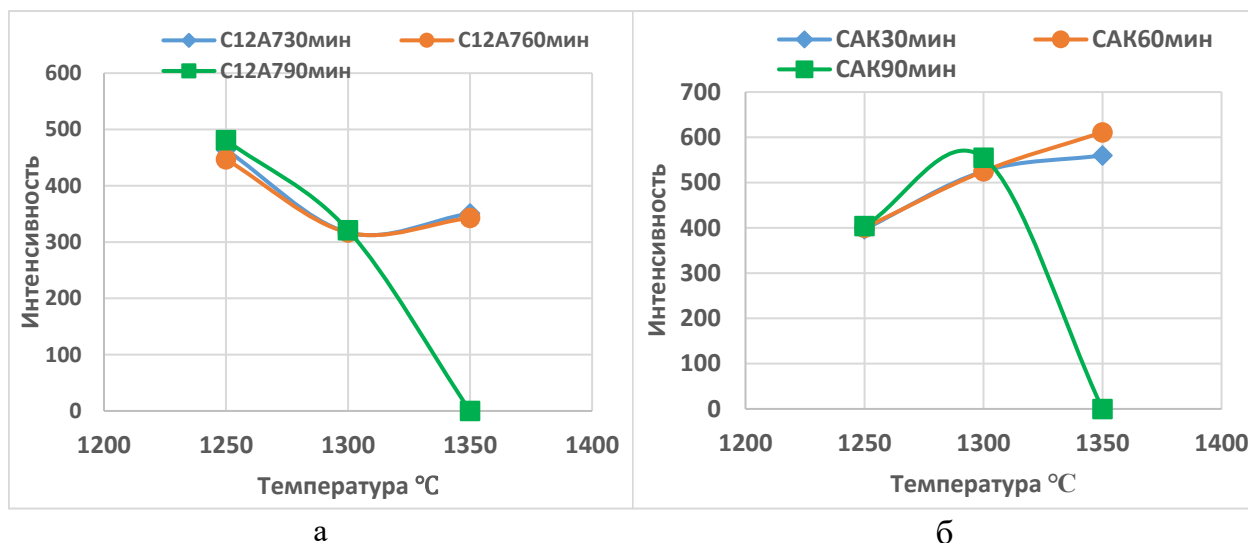


Рисунок 3.18 – Влияние параметров обжига на образование клинкерных минералов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б). Состав 6

Полученные результаты показывают, что в основном, происходит образование 2-х основных клинкерных минералов – майенита (или его галогенсодержащих аналогов) и сульфоалюминатного кальция. От количества каждого из этих минералов зависит качество получаемого клинкера и цемента, при этом фаза майенита в сульфоалюминатном клинкере является не желательной.

Анализ результатов показывает, что в процессе обжига наблюдается выраженная взаимосвязь между содержанием фаз майенита ( $C_{12}A_7$ ) (или его галогенсодержащих аналогов) и сульфоалюмината кальция (САК). С уменьшением количества майенита фиксируется повышение содержания САК, что свидетельствует о протекании фазовых превращений с участием алюминатов кальция и сульфатсодержащих компонентов сырьевой смеси.

### 3.2 Синтез сульфоалюминатного клинкера с фосфогипсом

Для синтеза сульфоалюминатного клинкера были использованы следующие материалы: отход (отсев) известняка, шлак вторичный переплавки алюминия (шлак 1), гипсовый камень и фосфогипс (см. таблицу 2.1).



Сульфатный модуль применяли равным  $\hat{S}_M = 0,26$ , алюминатный модуль -  $A_M = 1,82$ . Коэффициент насыщения по  $\text{CaO} = 1$ , а степень насыщения по  $\text{SO}_3 = 0$ .

Содержание компонентов в сырьевой смеси представлено в таблице 3.2, химический состав сырьевых смесей и клинкеров – в таблице 3.3.

Таблица 3.2. Содержание компонентов в сырьевой смеси, %

| Сырьевая смесь   | Известняковый отсев | Алюминатный шлак | Фосфогипс | Гипсовый камень |
|------------------|---------------------|------------------|-----------|-----------------|
| Сырьевая смесь 1 | 50,78               | 39,71            | 9,51      | -               |
| Сырьевая смесь 2 | 50,53               | 38,67            | -         | 10,80           |

Таблица 3.3. Химический состав сырьевых смесей и клинкеров

| Компонент        | Химический состав, мас. % |                         |                         |              |              |               |       |        |
|------------------|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|---------------|-------|--------|
|                  | $\text{SiO}_2$            | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{CaO}$ | $\text{MgO}$ | $\text{SO}_3$ | ППП   | Сумма  |
| Сырьевая смесь 1 | 6,96                      | 23,29                   | 2,51                    | 32,40        | 1,08         | 5,66          | 28,10 | 100,00 |
| Клинкер 1        | 9,68                      | 32,39                   | 3,49                    | 45,07        | 1,50         | 7,87          | 0,00  | 100,00 |
| Сырьевая смесь 2 | 7,27                      | 22,78                   | 2,51                    | 32,60        | 1,51         | 5,53          | 27,80 | 100,00 |
| Клинкер 2        | 10,06                     | 31,55                   | 3,48                    | 45,16        | 2,09         | 7,66          | -     | 100,00 |

Минералогический состав клинкеров, рассчитанный по формулам [204, 205]:  $C_4AF = 3,04 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $C_2S = 2,87 \cdot \text{SiO}_2$ ,  $C_3A_3 \cdot C\hat{S} = 7,63 \cdot \text{SO}_3 = 0,51 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $C_{12}A_7 = 0,486 \cdot \text{CaO}$ ,  $\text{CaSO}_4 = 1,7 \cdot \text{SO}_3$ , представлен в таблице 3.4.

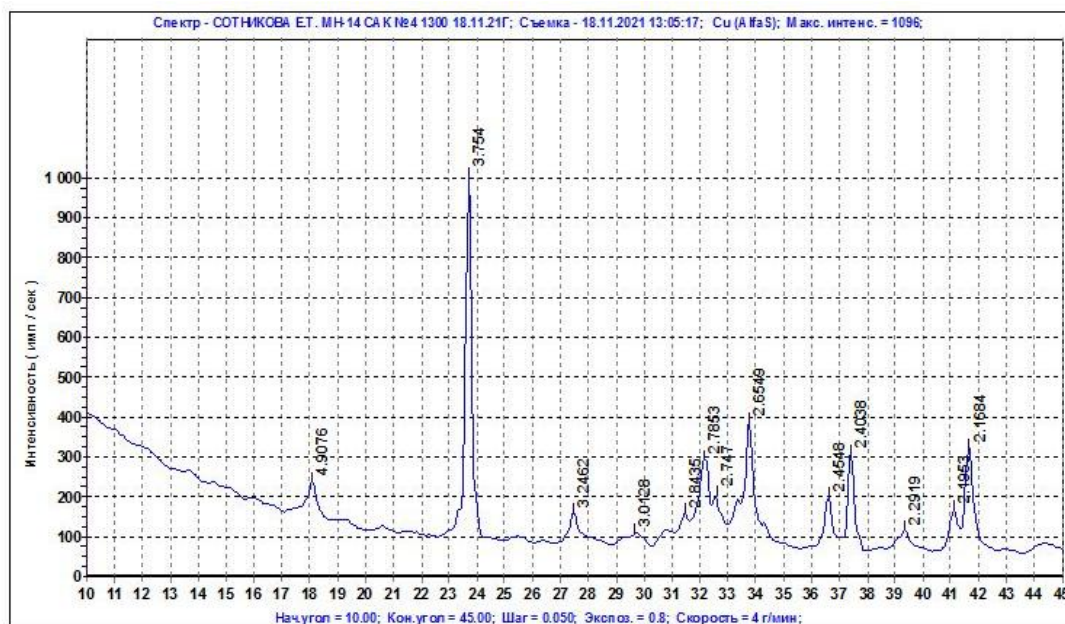
Таблица 3.4. Расчетный минералогический состав клинкера

|           | Содержание, мас. % |      |         |                 |
|-----------|--------------------|------|---------|-----------------|
|           | $C_2S$             | CAK  | $C_4AF$ | $\text{CaSO}_4$ |
| Клинкер 1 | 27,8               | 60,0 | 16,9    | 10,4            |
| Клинкер 2 | 28,9               | 58,4 | 10,6    | 13,0            |

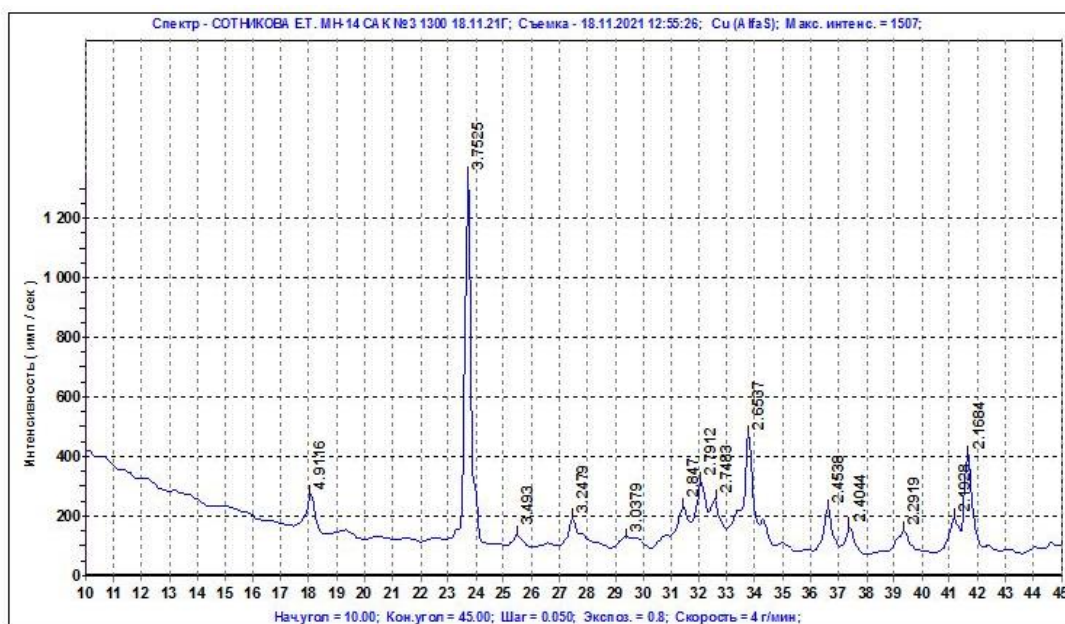
Для обжига из полученных сырьевых смесей были отпрессованы образцы-таблетки, которые помещали в корундовые тигли и обжигали в силитовой печи по следующему режиму: 2,5 ч набор температуры до  $1300^\circ\text{C}$ ; выдержка при максимальной температуре  $1300^\circ\text{C}$  1 ч. После обжига клинкера измельчали до полного прохождения через сито 008. Далее в образцах определяли не связанный оксид кальция и проводили рентгенофазовый анализ.

Результаты РФА (рисунок 3.19) свидетельствуют о том, что клинкер 1 содержит САК (3.7540; 3.2462; 2.6549; 2.4548; 2.2919; 2.1684 Å), некоторое

количество  $C_2S$  (3.7540; 2.8435; 2.7853; 2.7470; 2.2919; 2.1953 Å),  $C_{12}A_7$  (4.9076; 3.2462; 2.4548 Å). Самая высокая интенсивность пиков у сульфоалюмината кальция, что предполагает возможность создания на основе данного клинкера качественного цемента.



а

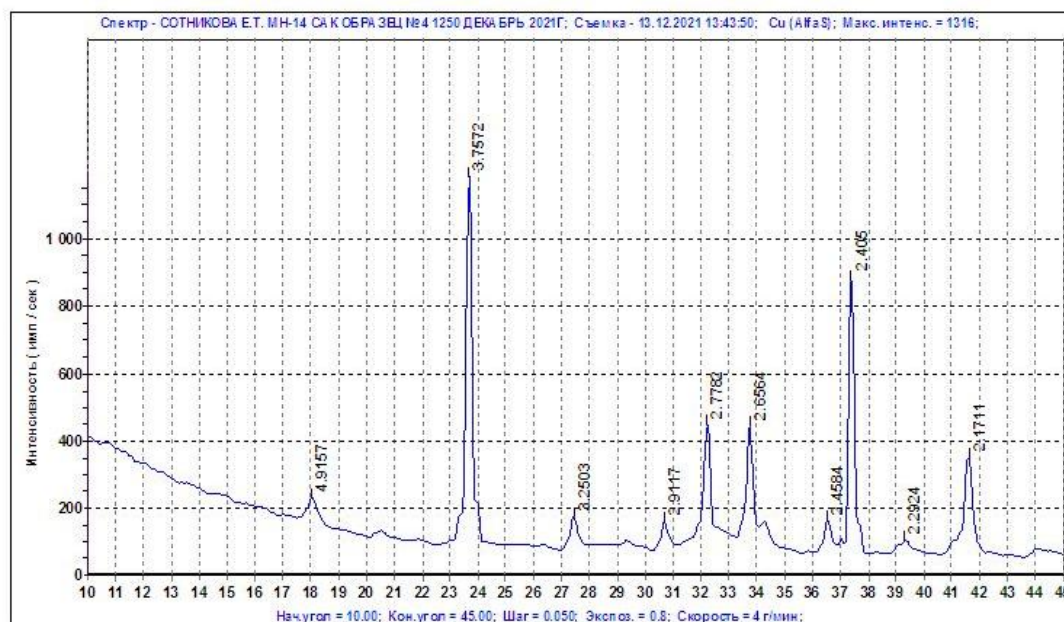


б

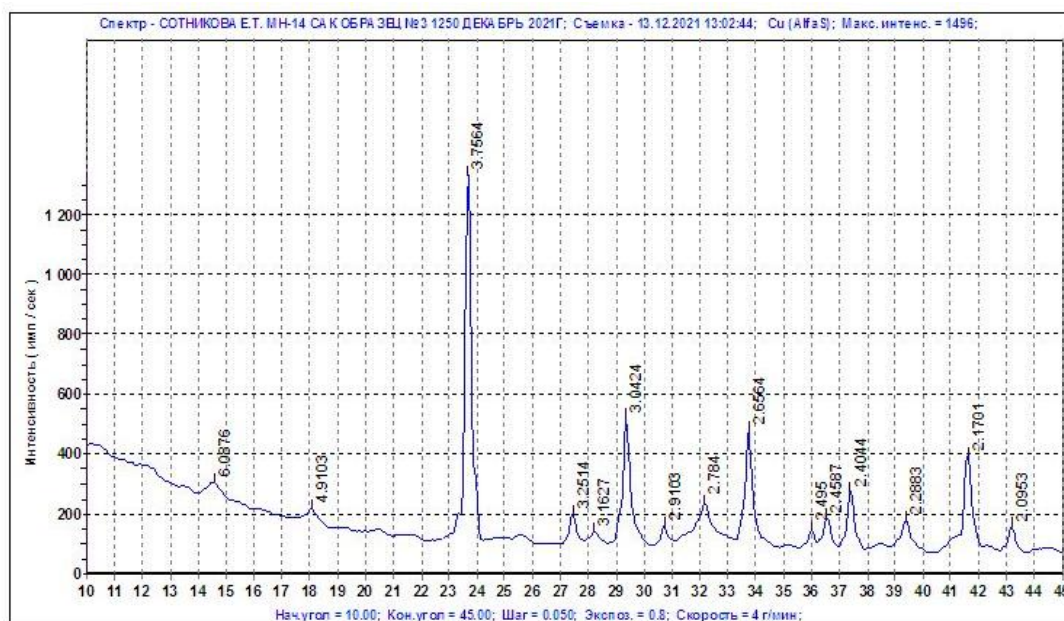
Рисунок 3.19 – Рентгенограмма клинкера 1 (а) и клинкера 2 (б), обожженных при 1300 °С

Для клинкера 2 характерны эти же фазы: САК (3.7525; 3.2479; 2.8470; 2.6537; 2.4538; 2.2919; 2.1684 Å),  $C_2S$  (3.7525; 3.2479; 3.0379; 2.8470; 2.7483; 2.1928 Å),  $C_{12}A_7$  (4.9116; 3.7525; 2.6537; 2.4538 Å).

Поскольку в составах 1 и 2 сульфoалюминат кальция образовался при 1300 °С, то было решено снизить температуру обжига до 1250 °С. РФА анализа образцов, обожженных при 1250°С, представлены ниже (рисунок 3.20).



а



б

Рисунок 3.20 – Рентгенограмма клинкера 1 (а) и клинкера 2 (б), обожженных при 1250 °С

Как и для клинкера, синтезированного при 1300 °С, в клинкере, полученном при 1250 °С, содержатся САК (3.7572; 3.2503; 2.6564; 2.4584; 2.2924; 2.1711 Å), C<sub>2</sub>S (3.7572; 3.2503; 2.4050; 2.1711 Å), C<sub>12</sub>A<sub>7</sub> (4.9157; 2.6564; 2.4584 Å) (рисунок 3.20 а). Такой же фазовый состав характерен и для

клинкера 2, обожженного при 1250 °С – САК (3.7564; 3.2514; 3.1627; 2.9103; 2.6564; 2.2883; 2.1701; 2.0953 Å),  $C_2S$  (3.7564; 3.2514; 3.1627; 3.0424; 2.7840; 2.4587 Å),  $C_{12}A_7$  (4.9103; 3.7564; 2.6564 Å),  $C_4AF$  (2.7840; 2.4587; 2.1701 Å) (рисунок 3.20 б).

Высокая интенсивность дифракционных отражений, принадлежащих сульфоалюминату кальция, свидетельствует о возможности создания на основе данного клинкера качественного сульфоалюминатного цемента.

### **3.3 Кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера**

В литературе представлено множество кинетических уравнений, которые авторы используют для описания тех или иных процессов. Предложенные уравнения отличаются либо моделью представления процесса, либо, в рамках одной модели, разными начальными и граничными условиями. Для описания кинетики процесса синтеза минералов часто выбирают 12 кинетических уравнений (таблица 3.5). Во всех уравнениях  $\alpha$  – степень связывания  $CaO$ ;  $K_\tau$  – константа скорости реакции;  $\tau$  – время реакции [206-207].

Выбор уравнений был обусловлен тем, что они удовлетворительно характеризуются твердофазовые (или жидкофазовые) реакции в силикатных системах или для описания процессов спекания с включением жидкой фазы в других системах [206]. Применимость уравнений, описывающих кинетику минералообразования, оценивалась на основе минимального значения среднеквадратичного отклонения в пределах статистически допустимой погрешности. Синтез сульфоалюминатного клинкера осуществляется в отсутствие жидкой фазы, то есть протекает исключительно за счет твердофазовых реакций.

Таблица 3.5 – Кинетические уравнения для описания процесса минералообразования

| №   | Наименование уравнения   | Функциональная зависимость $\alpha$ от $\tau$                              |
|-----|--------------------------|----------------------------------------------------------------------------|
| 1.  | Гинстлинга – Броунштейна | $F_1(\alpha) = 1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_1 \cdot \tau$ |
| 2.  | Таммана – Фишбека        | $F_2(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_2 \cdot \tau$                    |
| 3.  | Кондо                    | $F_3(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^N = K_3 \cdot \tau$              |
| 4.  | Ерофеев - Колмогорова    | $\ln(1 - \alpha) = (-K_4 \cdot \tau)^n$                                    |
| 5.  | Яндера                   | $F_5(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = K_5 \cdot \tau$              |
| 6.  | -                        | $F_6(\alpha) = 1 + 2/3 \cdot \alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = K_6 \cdot \tau$ |
| 7.  | Журавлева                | $F_7(\alpha) = (1 / (1 - \alpha)^{1/2} - 1)^2 = K_7 \cdot \tau$            |
| 8.  | Крегера – Циглева        | $F_8(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = K_8 \cdot \ln \tau$            |
| 9.  | Рогинского – Шульца      | $F_9(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = K_9 \cdot \tau$                |
| 10. | Аврами                   | $F_{10}(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{10} \cdot \tau$          |
| 11. | -                        | $F_{11}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{11} \cdot \tau$          |
| 12. | -                        | $F_{12}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/3}\} = K_{12} \cdot \tau$          |

Проведен кинетический анализ минералообразования для всех 6 исследованных составов. Анализ полученных данных показывает, что температура обжига в интервале 1250 °С-1350 °С, оказывает незначительное влияние на выбор кинетических уравнений. Наилучшее согласование экспериментальных и теоретических данных наблюдается при использовании уравнений Яндера и Ерофеева–Колмогорова, что подтверждает диффузионный механизм процесса образования клинкерных минералов. При этом конкурирующими реакциями является образование сульфоалюмината кальция и майенита. Но, поскольку расчет сырьевой смеси проводили на образование только сульфоалюмината кальция, то далее будем считать, что  $\alpha$  – это степень связывания СаО в САК  $C_3A_3\check{S}$ .

Уравнение Ерофеева–Колмогорова позволяет определить лимитирующую стадию процесса минералообразования. Если коэффициент  $n < 0,5$ , то процесс лимитируется скоростью диффузии:  $n > 1,0$  – скоростью химической реакции; если же  $0,5 < n < 1,0$ , то процесс является смешанным и

протекает в переходной области. Коэффициент "n" рассчитывали, как тангенс угла наклона прямой в координатах  $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg t$ .

Энергию активации процесса минералообразования  $E_{\text{акт}}$  определяли, как тангенс угла наклона, что показано на рисунке 3.21.

Полученные результаты показывают (таблица 3.6), что с ростом температуры возрастает скорость реакции K и снижается энергия активации  $E_{\text{акт}}$ .

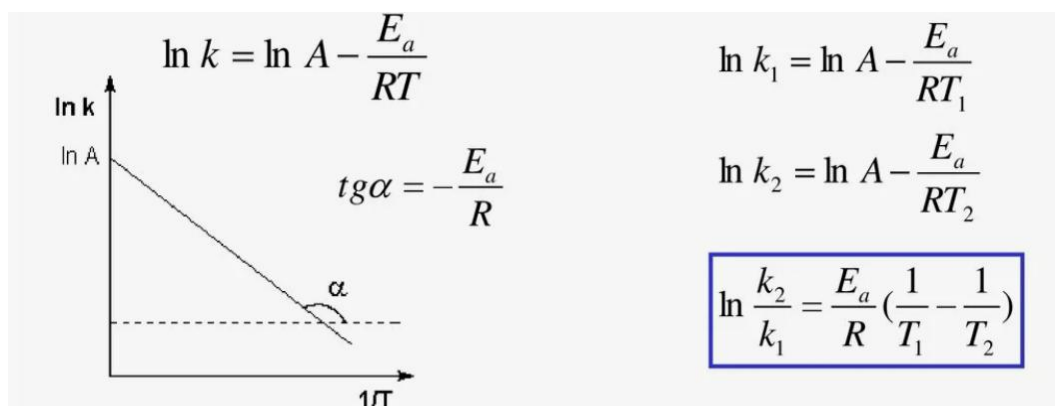


Рисунок 3.21 - Уравнение Аррениуса и графическая интерпретация зависимости скорости реакции от температуры

Таблица 3.6 – Кинетические параметры реакции минералообразования

| Состав клинкера | Температура °С | Коэффициент «n» | Скорость реакции, К | $E_{\text{акт}}$ (кДж/мол) |
|-----------------|----------------|-----------------|---------------------|----------------------------|
| 1               | 1200           | 0,1378          | 0,0086              | 368                        |
|                 | 1300           | 0,1598          | 0,0311              | 512                        |
|                 | 1350           | 0,256           | 0,0517              | 216                        |
| 2               | 1250           | 0,290           | 0,0137              | 43                         |
|                 | 1300           | 0,250           | 0,0152              | 41                         |
|                 | 1350           | 0,256           | 0,0169              | 45                         |
| 3               | 1200           | 0,180           | 0,0096              | 101                        |
|                 | 1300           | 0,270           | 0,0015              | 72                         |
|                 | 1350           | 0,240           | 0,0157              | 132                        |
| 4               | 1250           | 0,355           | 0,0128              | 59                         |
|                 | 1300           | 0,240           | 0,0148              | 57,8                       |



| Состав клинкера | Температура, °C | Коэффициент «n» | Скорость реакции, К | $E_{\text{акт}}$ (кДж/мол) |
|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------|----------------------------|
|                 | 1350            | 0,250           | 0,0169              | 56,3                       |
| 5               | 1250            | 0,152           | 0,0075              | 28,1                       |
|                 | 1300            | 0,230           | 0,0086              | 206,56                     |
|                 | 1350            | 0,390           | 0,0121              | 72                         |
| 6               | 1250            | 0,080           | 0,0119              | 72,1                       |
|                 | 130             | 0,350           | 0,0144              | 76                         |
|                 | 1350            | 0,256           | 0,0169              | 34                         |

Как было отмечено выше, при обжиге клинкера составов 1, 3 и 5 не образуется высококачественный сульфоалюминатный клинкер, энергия активация процесса высокая и составляет от 216 до 512 кДж/моль. В то время же, как для состава 2  $E_{\text{акт}}$  – 41–45 кДж/мол, для четвертого состав 56,3–59, кДж/мол и для шестого состава 34–76 кДж/мол. С увеличением температуры наблюдается некоторое увеличение коэффициента «n» в уравнении Ерофеева – Колмогорова, что еще раз подчеркивает диффузионный механизм образования сульфоалюмината кальция [208-209]<sup>34</sup>. Таким образом, легче всего процессы минералообразования протекают в смесях составов 2, 4 и 6. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при синтезе сульфоалюминатного клинкера целесообразно использовать шлаки вторичной переплавки алюминия.

### 3.4 Исследование структуры сульфоалюминатных клинкеров

Структура синтезированных сульфоалюминатных клинкеров была изучена с помощью сканирующей микроскопии (рисунки 3.22–3.27).

<sup>3</sup> 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>.

<sup>4</sup> 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. Том 36. № 3(252). С. 106-108.

Клинкер 1, синтезированный при температуре 1300 °С в течение 60 мин, характеризуется рыхлой и несвязанной структура из скоплений синтезированных кристаллов. При увеличении ( $\times 250$ ), наблюдаются плотные области монокристаллического спекания отдельного кристалла. При большем увеличении ( $\times 1000$ ) проявляются округлые кристаллы сульфоалюмината кальция незавершенного габитуса, что указывает на незавершенность процессов минералообразования. Это подтверждается наличие  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  в клинкере. При увеличении  $\times 5000$  видно, что кристаллы САК имеют размер 10-30 мкм.

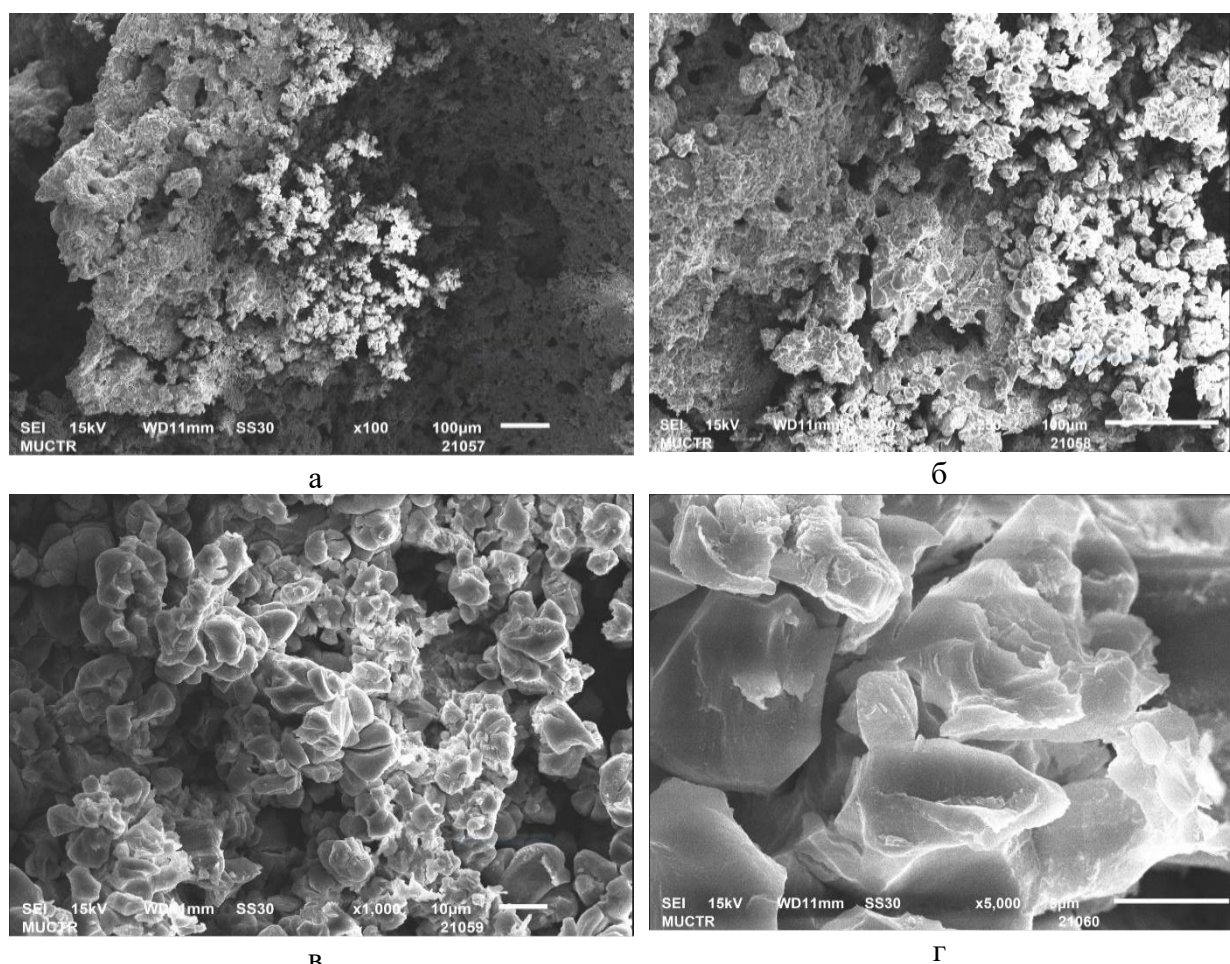


Рисунок 3.22 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 1.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

Для состава 2, синтезированного при температуре 1300°С в течении 60 мин, характерна более плотная структура (рисунок 3.23). На поверхности клинкера ( $\times 250$ ) мы видим полости, в которых расположены «классические» по



форме кристаллы САК. При этом, при большем увеличении видно, что отдельные кристаллы САК как-бы скрепляются между собой. Возможно, за счет примесных элементов сырьевой шихты образуются локальные микрорасплавы, что ведет к ускорению процесса.

Клинкер состава 3 получали при температуре 1300 °С и выдержке 90 мин. Структура более плотная, по сравнению с предыдущими клинкерами (рисунок 3.24). Видно, что поверхность покрыта микрорасплавами, капельки которых начинают уже агрегироваться в «червячки» длиной 0,5-20 мкм (рисунок 3.24 б, в).

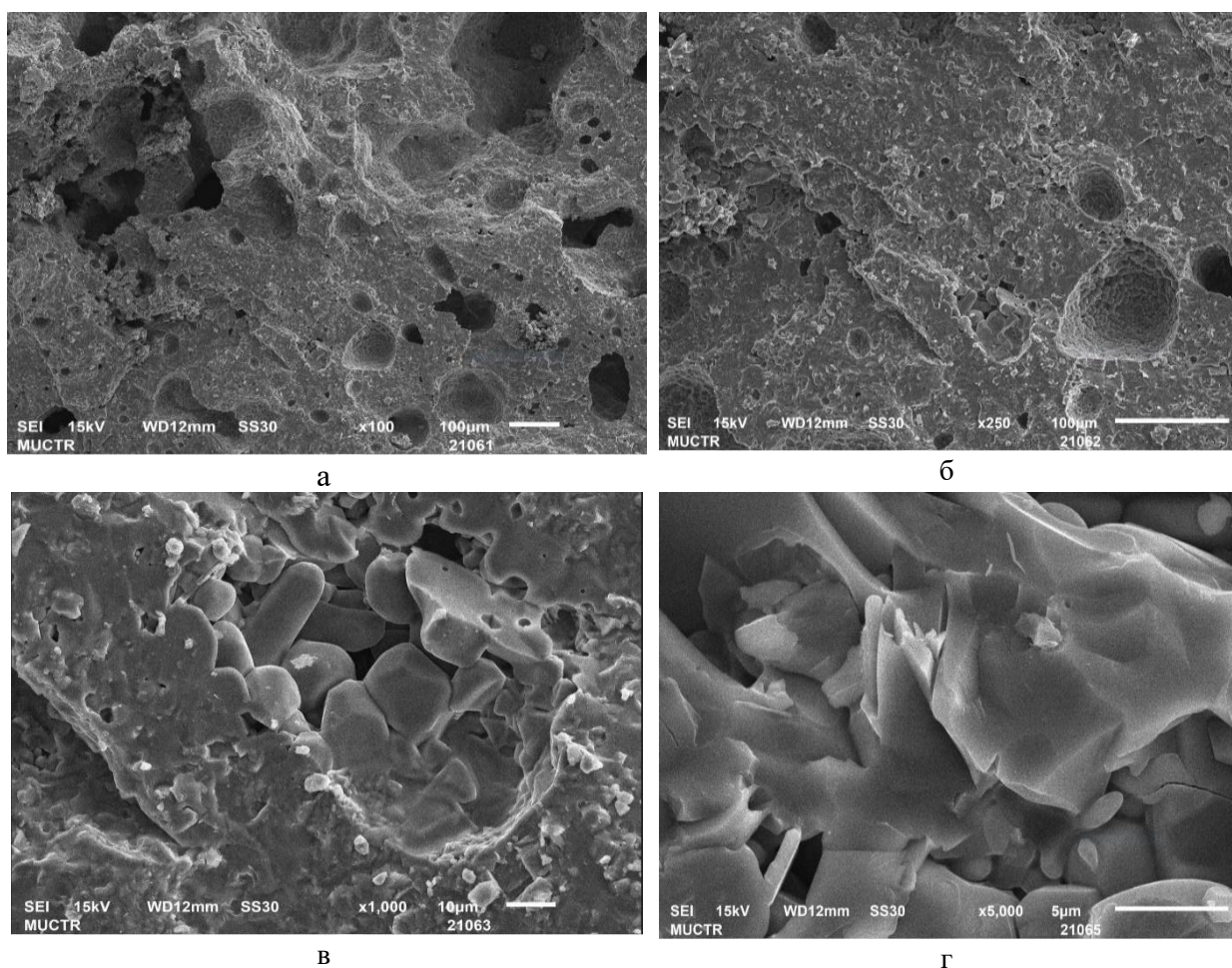


Рисунок 3.23 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 2.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

Кристаллы уже не четкие, но все же имеют очертание гексагональных призм, поверхность кристаллов имеет следы разрушения. На поверхности

кристаллов появляются белые кубические кристаллы размером 0,8–3 мкм, которые можно отнести к CaO (рисунок 3.24 г).

Структура клинкера состава 4, полученного при температуре 1300°C в течение 60 мин, довольно плотная (рисунок 3.25). Крупные кристаллы сульфоалюмината кальция начинают приобретать гексагональную форму. На поверхности крупных кристаллов кристаллизуется более мелкие размером 2–8 мкм, которые соединяются между собой.

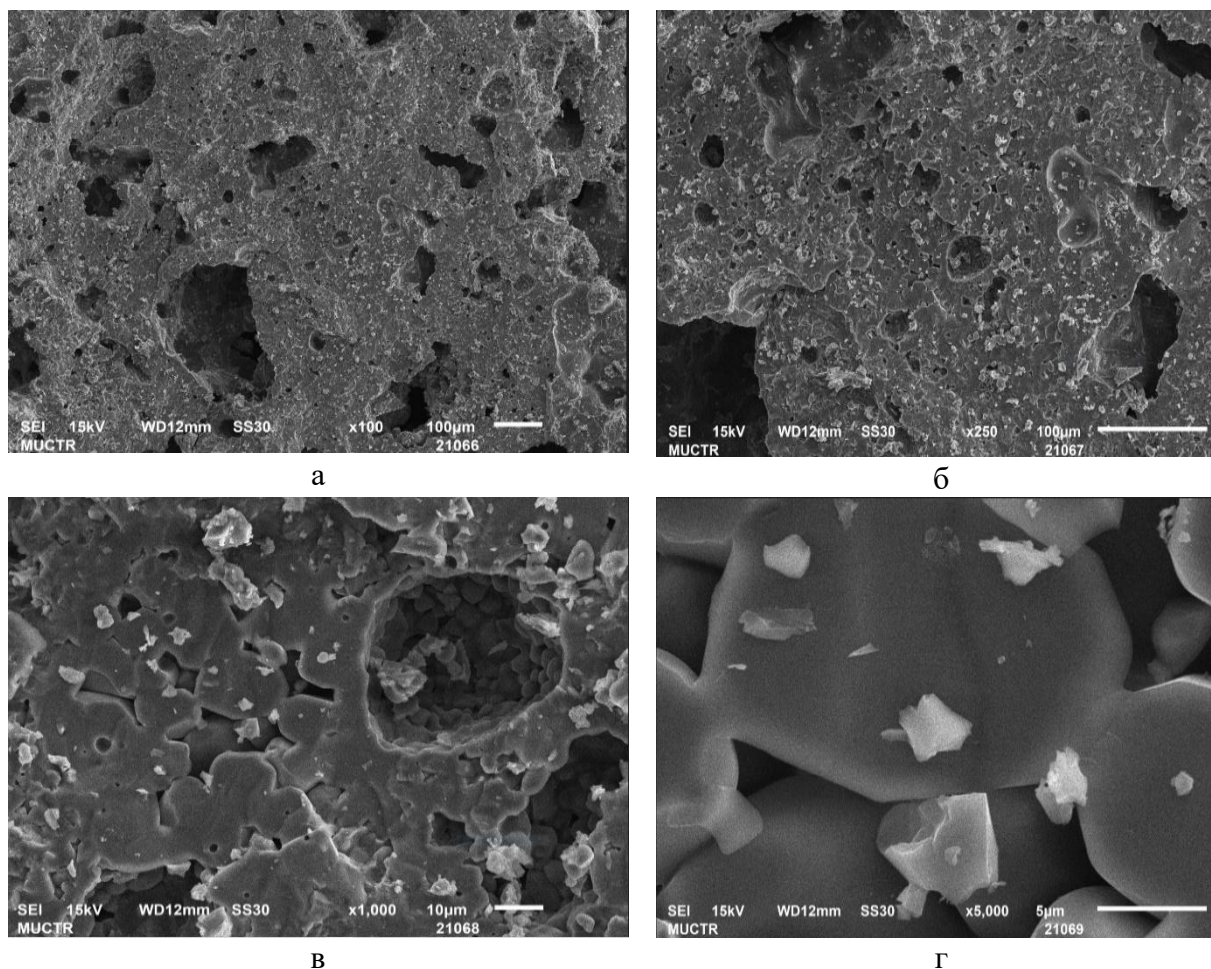


Рисунок 3.24 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 3.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

Для состава 5 опять характерна не плотная, рыхлая, менее упорядоченная структура (рисунок 3.26). Размер кристаллов снижается до 1–5 мкм (рисунок 3.26 в). При этом сами кристаллы не ровные – наблюдается форма ступенек скольжения со следами винтового роста (рисунок 3.26 в, г).



Наряду с гексагональными кристаллами размером 1-4 мкм появляется много мелких кубических кристаллов размером 1-2 мкм, которых можно отнести к  $C_{12}A_7$ .

Структура клинкера состава 6 довольно плотная. Однозначно присутствуют гексагональные кристаллы сульфоалюмината кальция, однако на поверхности самых кристаллов плотной «шубой» лежит масса другой фазы и создается впечатление, что на кристаллах образовались трещины (рисунок

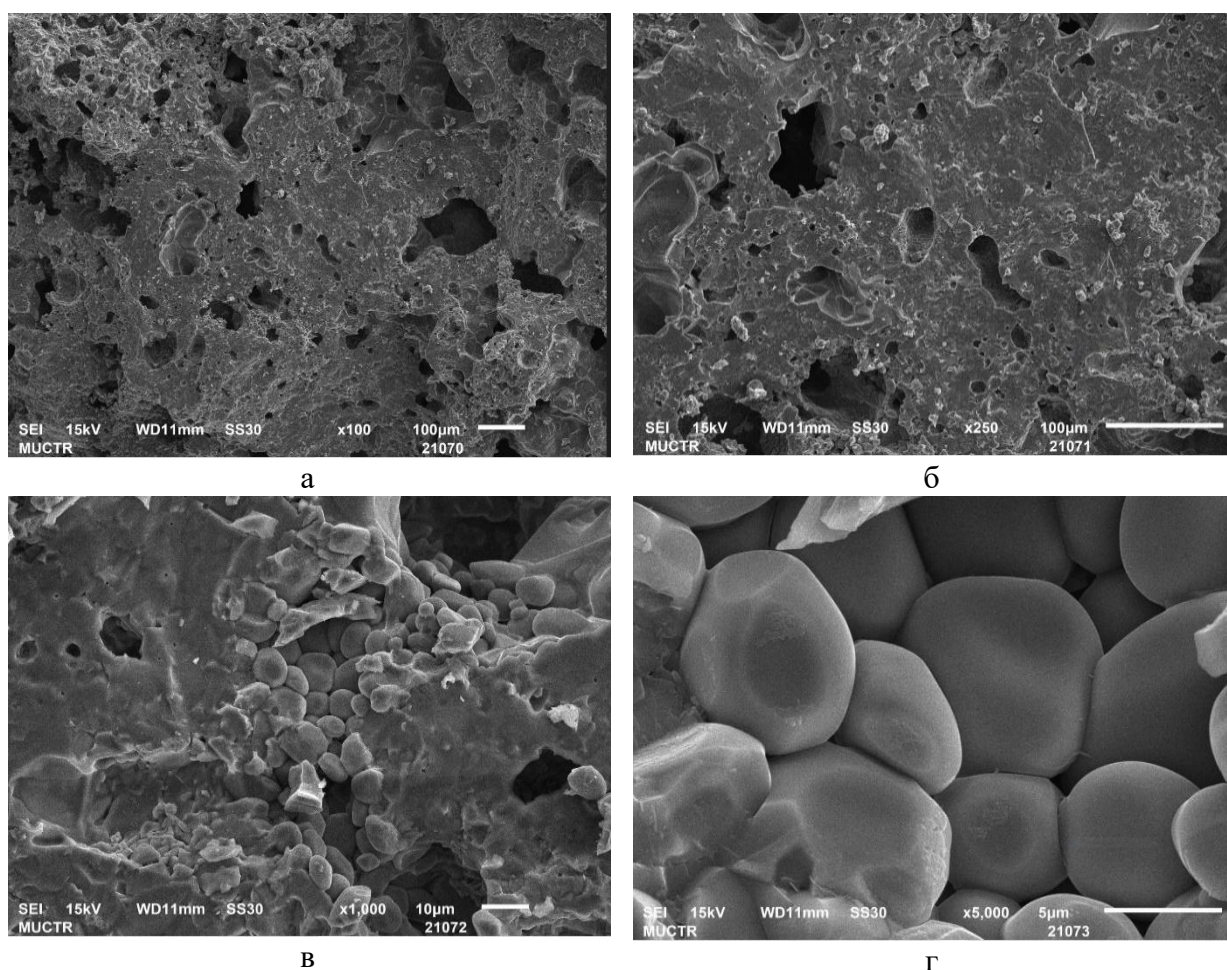


Рисунок 3.25 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 4.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

3.27 – в). При увеличении  $\times 1000$  и  $\times 5000$  хорошо видны отдельные кристаллы САК, скрепленные образовавшимся расплавом. За счет появления жидкости фазы синтез САК протекают более ускорено – образуются кристаллы САК с размерами 3–8 мкм.

Таким образом, клинкера составов 2 и 6 продемонстрировали наиболее благоприятный комплекс микроструктурных характеристик среди исследованных образцов. Их отличительными особенностями являются плотная и устойчивая структура, наличие чётко выраженных кристаллов сульфоалюмината кальция, а также протекание синтеза в оптимальных термодинамических условиях, способствующих ускоренному и полному минералообразованию [210]<sup>5</sup>.

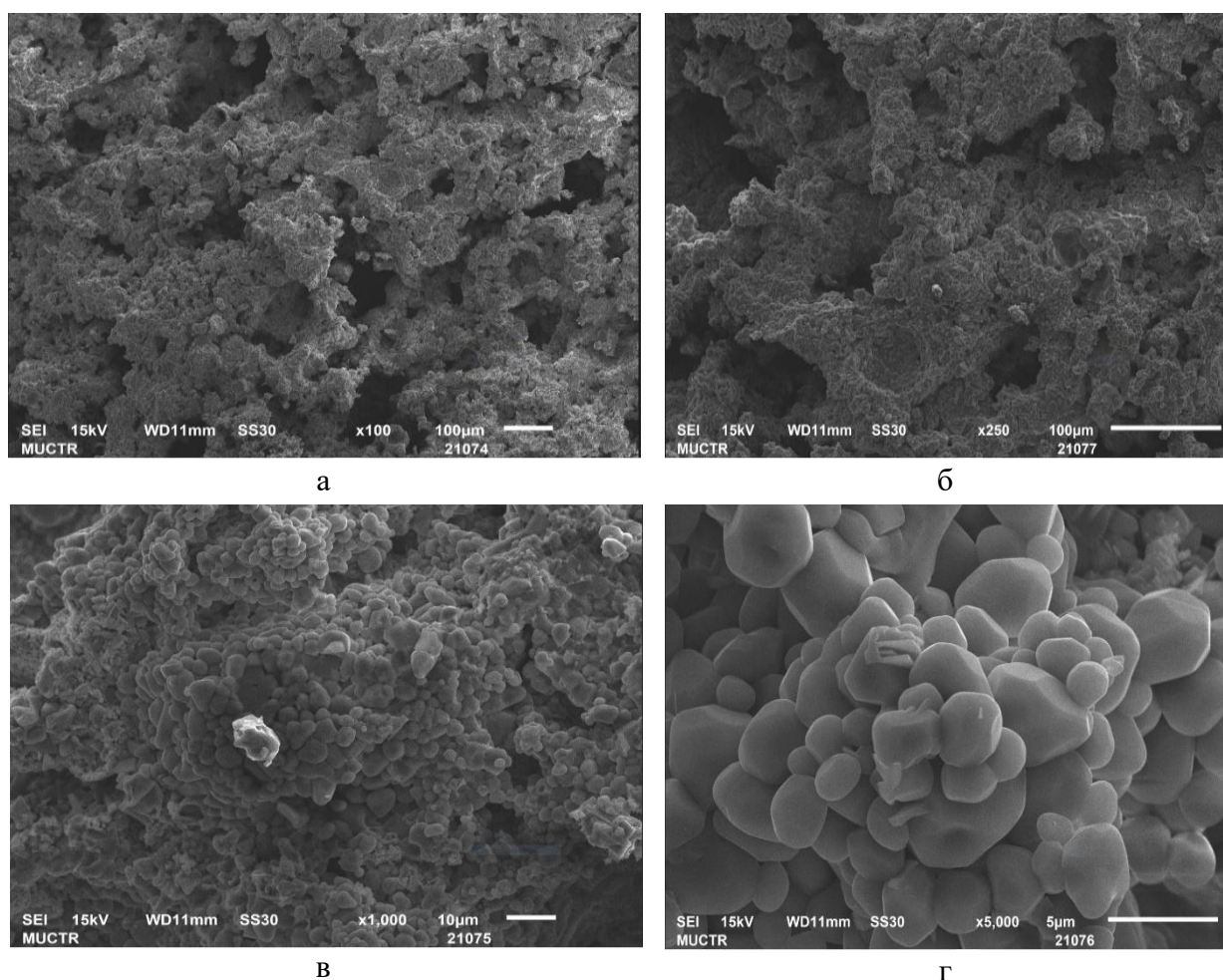


Рисунок 3.26 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава 5.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

Совокупность указанных факторов позволяет рассматривать данные составы как наиболее перспективные с точки зрения практического

<sup>5</sup> 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. Том 38. № 2. С. 57-59.



применения, поскольку они обеспечивают формирование материала с высокими эксплуатационными характеристиками.

### 3.5 Изучение свойств сульфоалюминатных цемента

Синтезированные клинкера измельчали в лабораторной шаровой мельнице до достижения заданной дисперсности материала  $\sim 3500 \pm 100 \text{ см}^2/\text{г}$ . Затем определяли водопотребность полученных цементов.

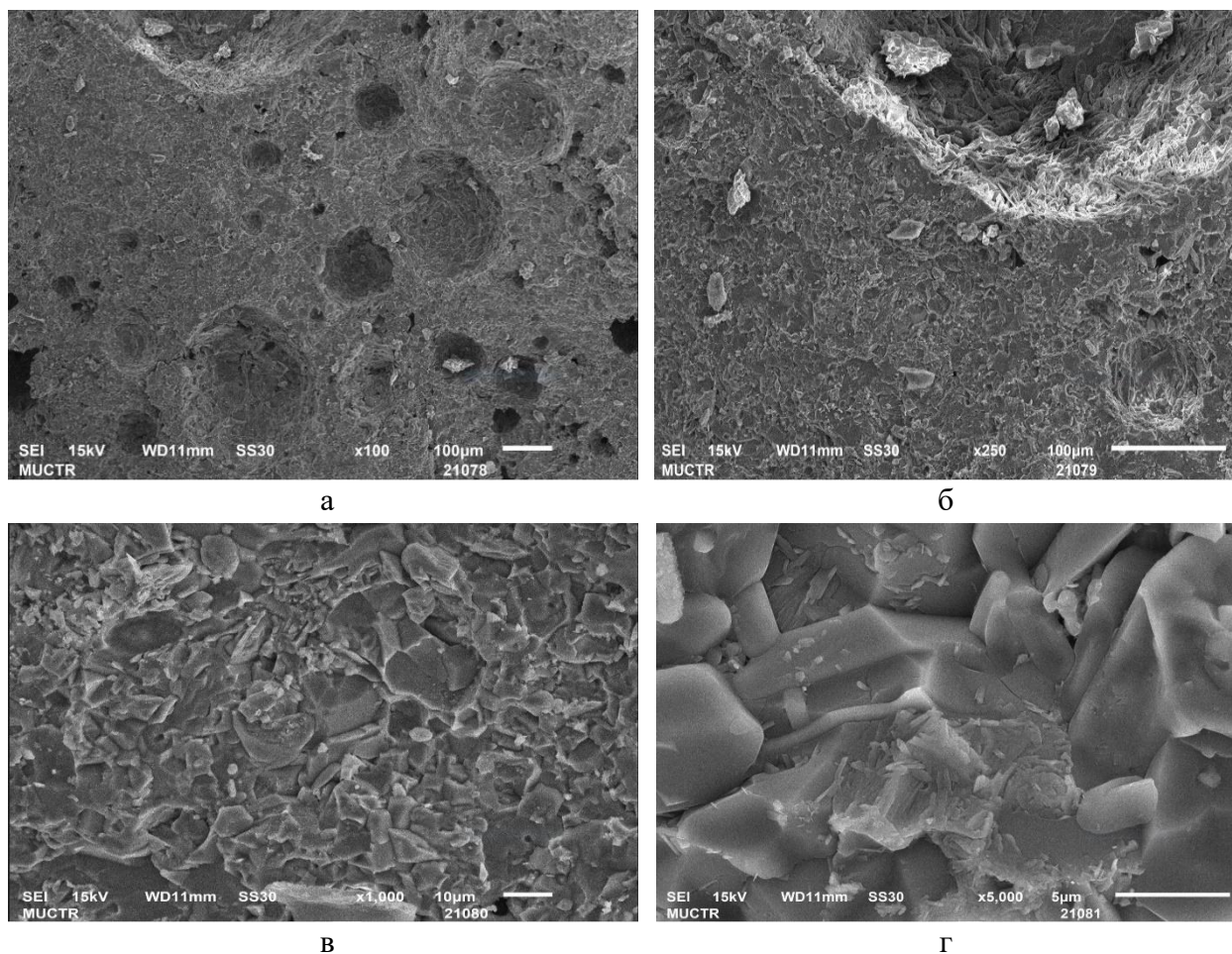


Рисунок 3.27 – Структура сульфоалюминатного клинкера состава б.

Увеличение: а –  $\times 100$ ; б –  $\times 250$ ; в –  $\times 1000$ ; г –  $\times 5000$

Составы цементов, результаты определения нормальной густоты и сроки схватывания сульфоалюминатного цементов, представлены в таблице 3.7.

Таблица 3.7 – Нормальная густоты и сроки схватывания сульфоалюминатного цемента

| САЦ      | Режимы обжига клинкера | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|----------|------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|          |                        |                       | начало                 | Окончание |
| Состав 1 | 1300 °С, 90 мин        | 31,5                  | 3                      | 20        |
| Состав 2 | 1300 °С, 60 мин        | 31,5                  | 5                      | 64        |
| Состав 3 | 1300 °С, 90 мин        | 32,0                  | 4                      | 21        |
| Состав 4 | 1300 °С, 90 мин        | 31,5                  | 4                      | 19        |
| Состав 5 | 1350 °С, 60 мин        | 31,5                  | 2                      | 34        |
| Состав 6 | 1300 °С, 60 мин        | 31,5                  | 4                      | 46        |

Полученные результаты показывают, что для всех изученных составов нормальная густота практически одинаковая и составляет 31,5 %. Сроки схватывания сульфоалюминатного цемента отличаются в зависимости от их состава.

Из теста нормальной густоты были заформованы образцы-балочки, размером 1х1х3 см. Образцы хранились 1 сут в воздушно-влажной среде (в формах в эксикаторе над водой), после 1 сут образцы расформовывали и они продолжали твердение при контролируемых условиях. Твердение образцов осуществляли в камере с регулируемой температурой и относительной влажностью воздуха в течение 3, 7 и 28 сут с целью обеспечения равномерного протекания гидратационных процессов и формирования прочной структуры материала. Результаты определения прочностных свойств цемента представлены в таблице 3.8 и рисунок 3.28.

Для сульфоалюминатных цемента 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 состава 2 (при изгибе 15,6 МПа и при сжатии 69,0 МПа) и состава 6 (при изгибе 16,5 МПа и при сжатии 62,0 МПа) выше, чем для других составов.

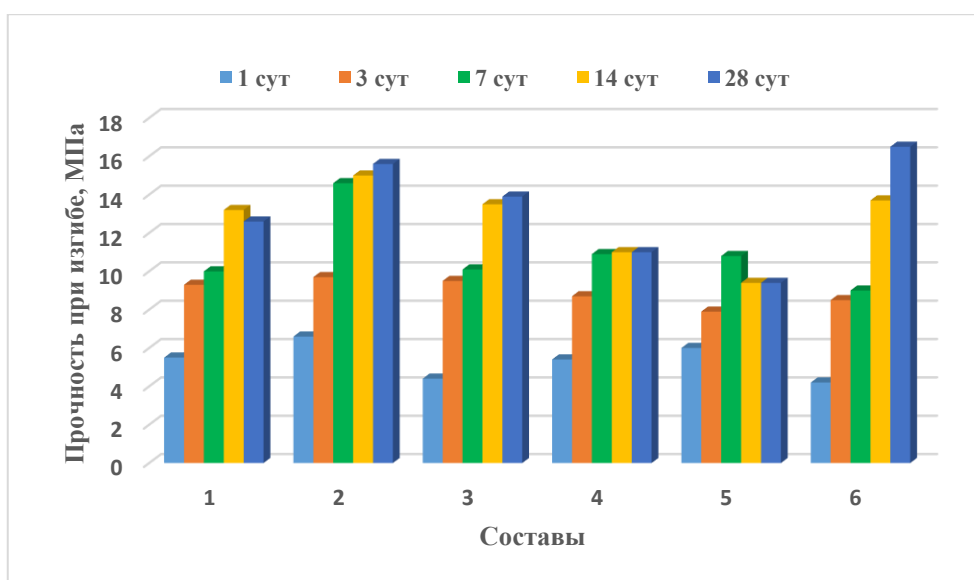
Таблица 3.8 – Результаты определения прочности САЦ

| 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 |

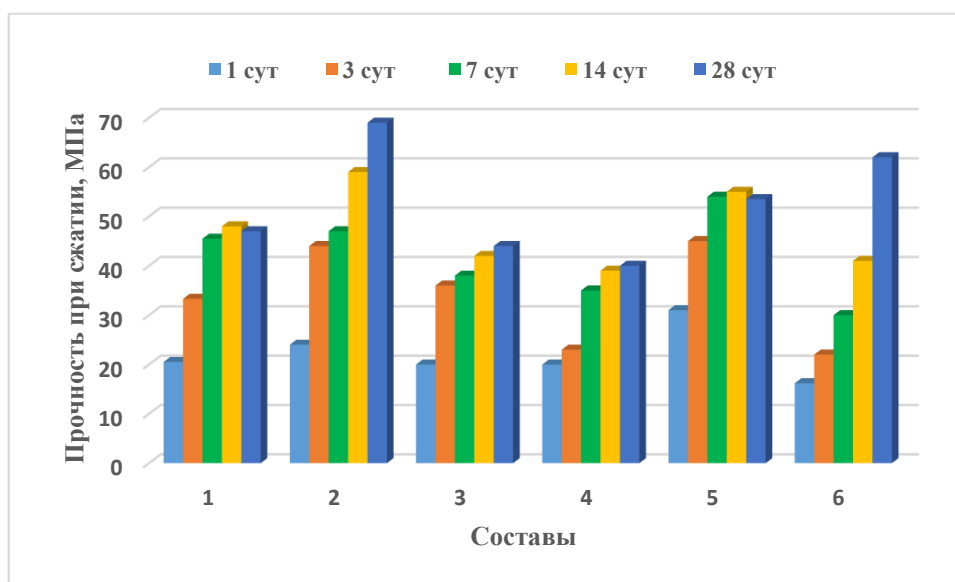
Таким образом, для сульфоалюминатных цементов характерен быстрый набор прочности в первые 3 сут твердения, с последующим замедлением данного процесса, что связано с расширением и стабилизацией твердеющей системы. По результатам испытаний прочностных характеристик через 28 сут твердения составы 2 и 6 продемонстрировали наибольшие показатели прочности на изгиб (15,6 МПа и 16,5 МПа соответственно) и на сжатие (69,0 МПа и 62,0 МПа соответственно) по сравнению с другими образцами [211-212]<sup>67</sup>. Это свидетельствует об их большей структурной плотности и эффективности минералообразования, что делает данные составы перспективными для применения в конструкционных материалах.

<sup>6</sup> 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.

<sup>7</sup> 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.



а



б

Рисунок 3.28 – Прочность САЦ при изгибе (а) и при сжатии (б)

### 3.6 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 с применением 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.

2. Показано, что сульфоалюминатный клинкер в исследуемых сырьевых смесях 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, что указывает на более высокую степень завершенности реакции. 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 количество САК.

3. Установлено, что на основе отсева известняка, шлака вторичной переплавки алюминия и фосфогипса (при  $S_M = 0,26$  и  $A_M = 1,82$ ) возможно получение при температурах 1250-1300 °С сульфоалюминатного клинкера. Преобладание кристаллической фазы сульфоалюмината кальция подтверждает эффективность синтеза и указывает на возможность получения на основе таких клинкеров качественного сульфоалюминатного цемента с высоким содержанием активной фазы.

4. Лимитирующей стадией процессов минералообразования является диффузия. Снижение температуры с 1350 до 1250 °С приводит к некоторому увеличению “n”, 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.

5. На основе вторичных материалов (отходов промышленности) синтезированы сульфоалюминатные клинкеры и изучены процессы фазообразования. Установлено, что процессы минералообразования, происходящие в температурном интервале 1250-1350 °С, лимитируются скоростью диффузии и их кинетика описывается уравнением Яндера и Ерофеева-Колмогорова. Энергия активации для клинкера 2, синтезированного

со шлаком вторичной переплавки алюминия, составляет 41–45 кДж/моль, что указывает на умеренный энергетический барьер фазовых превращений. Для клинкера 4  $E_{\text{акт}}$  – 56,3-59 кДж/моль, для клинкера 6 – 34-76 кДж/моль, в то время как для клинкеров 1, 3, 4 и 5 энергия активации изменяется от 206 до 512 кДж/моль. Полученные результаты свидетельствуют о том, что при синтезе сульфоалюминатного клинкера целесообразно использовать шлаки вторичной переплавки алюминия.

6. Исследованы свойства синтезированного сульфоалюминатного клинкера. Нормальная густота практически не зависит от состава и изменяется в пределах 31,5-32,0 мас.%. 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.

7. Проведенные испытания прочности цементных композиций показали, что наибольшие прочности при сжатии в возрасте 28 сут наблюдается у составов 2 (прочность при изгибе 15,6 МПа, прочность при сжатии 69,0 МПа) и 6 (прочность при изгибе – 16,5 МПа, а при сжатии – 62,0 МПа), что свидетельствует об их высокой гидратационной активности и эффективности фазового состава и соответствует требованиям к высокопрочным цементным материалам. Остальные составы характеризуются более низкими прочностными показателями, что, вероятно, обусловлено меньшим содержанием в их составе САК.

8. Полученные данные подтверждают перспективность использования промышленных отходов в производстве сульфоалюминатного клинкера, что способствует 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.

## ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА СИНТЕЗ СУЛЬФОАЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ

Поскольку шлаки вторичной переплавки алюминия содержат много примесных элементов, то представляет интерес исследование влияния этих примесных элементов на процесс синтеза сульфоалюмината кальция.

### 4.1 Синтез сульфоалюмината кальция

Было приготовлено пять смесей с различным соотношением компонентов  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (табл. 4.1).

Таблица 4.1 – Составы сырьевых смесей

| Состав | Содержание в смеси, мас. % |                          |                                           |
|--------|----------------------------|--------------------------|-------------------------------------------|
|        | $\text{CaO}$               | $\text{Al}(\text{OH})_3$ | $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ |
| 7      | 60                         | 30                       | 10                                        |
| 8      | 50                         | 40                       | 10                                        |
| 9      | 40                         | 50                       | 10                                        |
| 10     | 30                         | 55                       | 15                                        |
| 11     | 25                         | 60                       | 15                                        |

Из приготовленных сырьевых смесей прессовали таблетки, которые обжигали на платиновой подложке в лабораторной печи (СНОЛ-1600) с хромит-лантановыми нагревателями. Состав 7-9 обжигали при температуре 1300 °С, составы 10 и 11 - при 1350 °С с изотермической выдержкой 60 мин. Взаимодействие  $\text{CaO}$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  начинается при 500-600 °С. Согласно большинству исследований, основным продуктом взаимодействия является моноалюминат кальция  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  (CA), что обусловлено диффузией ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в кристаллическую решетку  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , сопровождающейся разрывом связей - Al – O – Al - [36, 118, 201, 213-219]. А далее при повышении температуры происходит образование майенита  $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_{12}\text{A}_7$ ). Если в системе превалирует  $\text{CaO}$ , то далее идет образование  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{C}_3\text{A}$ ).

РФА клинкера состава 7 (рисунок 4.1) показывает, что в клинкере присутствуют следующие фазы  $\text{CaO}$  ( $d = 2,40 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  ( $d = 4,90; 2,45 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  ( $d = 2,77 \text{ \AA}$ ) и сульфоалюминат кальция  $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$  ( $d = 3,75; 3,25 \text{ \AA}$ ). Такой состав свидетельствует о том, в данной смеси существует избыток  $\text{CaO}$  и недостаток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для получения большего количества сульфоалюмината кальция следует увеличить содержание оксида алюминия в смеси.

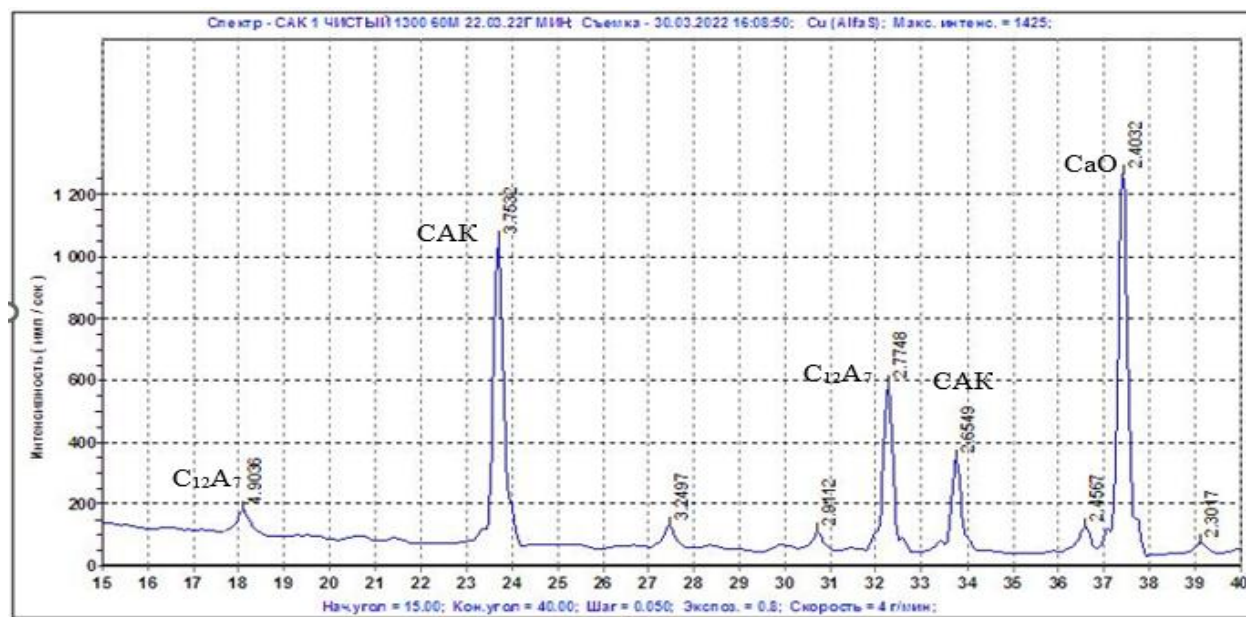


Рисунок 4.1 – Рентгенограмма синтезированного клинкера состава 7

При изменении соотношения компонентов, то есть снижении содержания  $\text{CaO}$  в смеси и увеличении содержания  $\text{Al}(\text{OH})_3$  количество образующегося  $\text{C}_3\text{A}$  снижается, а при содержании гидроксида алюминия более 50 %  $\text{C}_3\text{A}$  вообще не образуется (рисунок 4.2).

Анализ полученных результатов позволяет считать, что в клинкере 11 преобладает фаза САК при незначительном содержании  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . И этот клинкер был взят за основу для дальнейшего исследования влияния различных соединений на синтез сульфоалюминатного клинкера.

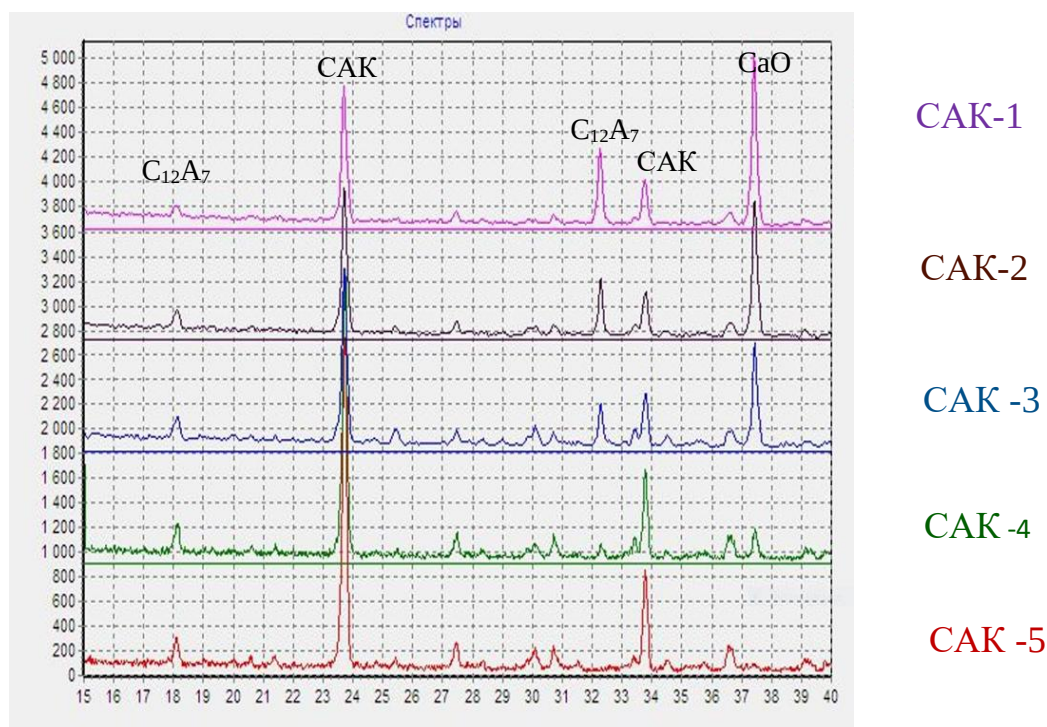


Рисунок 4.2 – Рентгенограммы синтезированных клинкеров 1-5

## 4.2 Влияние различных добавок на синтез сульфоалюминатного клинкера

Ранее, при исследовании процессов минералообразования при синтезе клинкеров с использованием алюминатных шлаков, было установлено, что шлаки вторичной переплавки алюминия содержат значительное количество различных примесных элементов, таких как –  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Cl^-$ ,  $PO_4^{3-}$  и др. Согласно данным [202], присутствие хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов способствует снижению температуры синтеза СА и  $C_{12}A_7$  на 100-150 °С. При этом фторсодержащие соли затрудняют синтез  $C_3A$ , способствуя формированию фазы  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$ .

В присутствии  $CaSO_4$  также наблюдается ускорение образование фаз СА и  $C_{12}A_7$ , а также замедление синтеза  $C_3A$ . Практически всегда при температурах 1000-1200 °С формируется сульфоалюминат кальция  $C_3A_3\hat{S}$ , который при дальнейшем повышении температуры до 1400 °С разлагается.

Для исследования были приготовлены сырьевые смеси на основе состава 11, в которые были добавлены  $KNO_3$ ,  $NaCl$ ,  $CaHPO_4$ ,  $KCl$  и  $NaNO_3$  в

количестве 0,5-5,0 % от массы исходной смеси [220]<sup>8</sup> (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Содержание добавок в сырьевых смесях

| Состав<br>№ | Содержание в смеси % |                     |                                       |                  |      |                    |     |                   |
|-------------|----------------------|---------------------|---------------------------------------|------------------|------|--------------------|-----|-------------------|
|             | CaO                  | Al(OH) <sub>3</sub> | CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O | KNO <sub>3</sub> | NaCl | CaHPO <sub>4</sub> | KCl | NaNO <sub>3</sub> |
| 12          | 25                   | 60                  | 15                                    | 0,5              | -    | -                  | -   | -                 |
| 13          | 25                   | 60                  | 15                                    | 1,5              | -    | -                  | -   | -                 |
| 14          | 25                   | 60                  | 15                                    | 3                | -    | -                  | -   | -                 |
| 15          | 25                   | 60                  | 15                                    | 5                | -    | -                  | -   | -                 |
| 16          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | 0,5  | -                  | -   | -                 |
| 17          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | 1,5  | -                  | -   | -                 |
| 18          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | 3    | -                  | -   | -                 |
| 19          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | 5    | -                  | -   | -                 |
| 20          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | 0,5                | -   | -                 |
| 21          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | 1,5                | -   | -                 |
| 22          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | 3                  | -   | -                 |
| 23          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | 5                  | -   | -                 |
| 24          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | 0,5 | -                 |
| 25          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | 1,5 | -                 |
| 26          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | 3   | -                 |
| 27          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | 5   | -                 |
| 28          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | -   | 0,5               |
| 29          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | -   | 1,5               |
| 30          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | -   | 3                 |
| 31          | 25                   | 60                  | 15                                    | -                | -    | -                  | -   | 5                 |

Из смесей прессовали таблетки, которые обжигали в печи 60 мин при температурах 1350 °С и 1300 °С.

#### 4.2.1 Влияние KNO<sub>3</sub> на синтез сульфоалюмината кальция

После обжига в клинкерах определяли содержание неусвоенного оксида кальция (рисунок 4.3).

<sup>8</sup> 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.

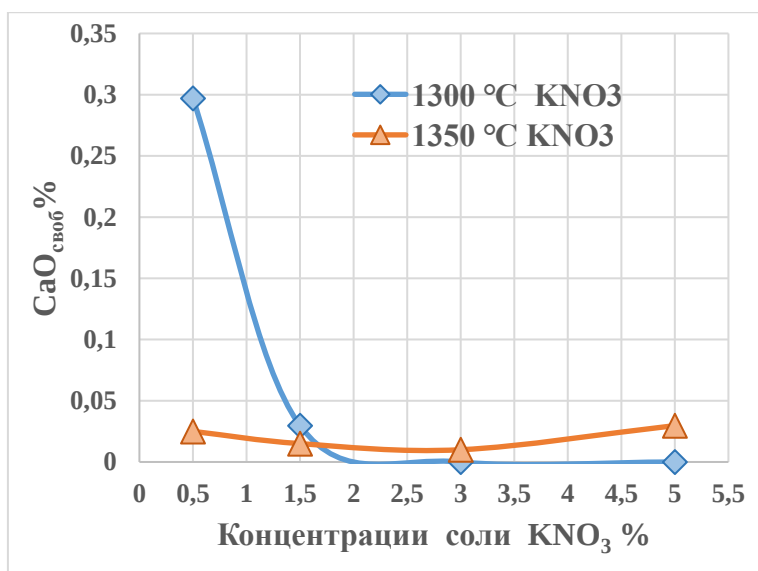
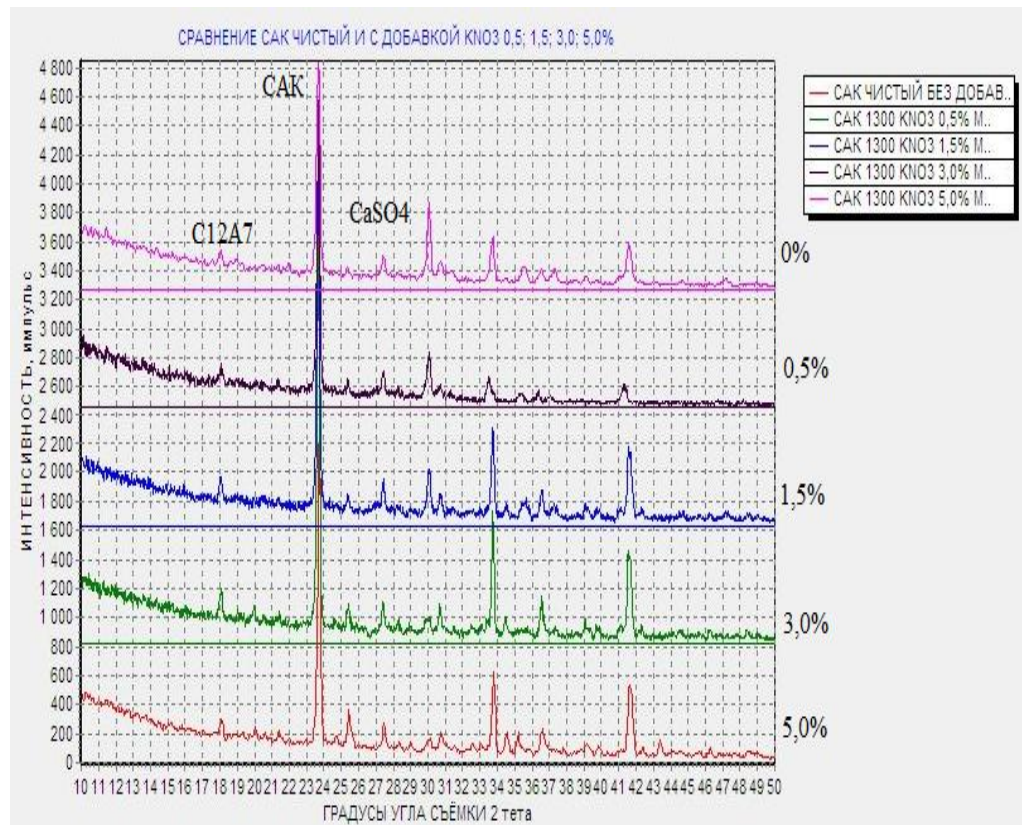


Рисунок 4.3 – Изменение содержания несвязанного  $\text{CaO}$  в клинкерах в зависимости от концентрации добавки  $\text{KNO}_3$  в исходной смеси при температуре 1300 °C и 1350 °C 60 мин.

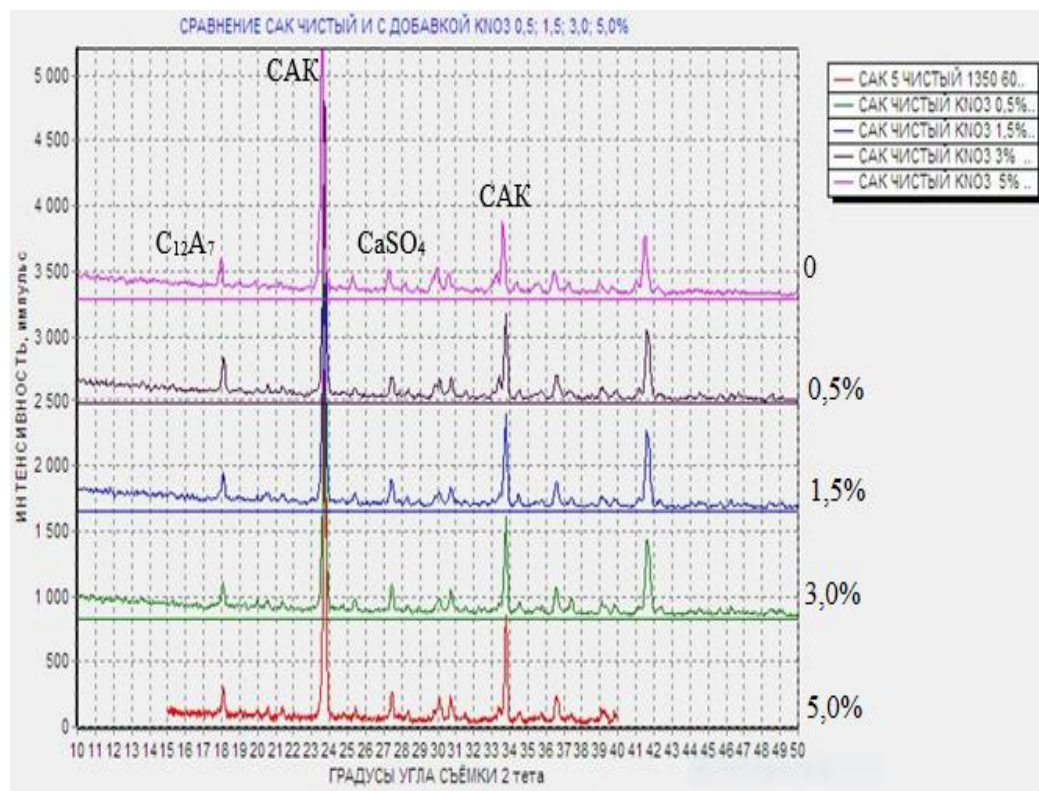
При температуре 1300 °C клинкер, содержащий 0,5 мас. %  $\text{KNO}_3$  содержит 0,3 мас. % свободного оксида кальция. Повышение температуры до 1350 °C способствует более полному связыванию  $\text{CaO}$ . При увеличении содержания добавки до 1,5 мас. % температура обжига практически не влияет на степень связывания  $\text{CaO}$ . Однако при дальнейшем повышении количество добавки с 3,0 до 5,0 мас. % возможно начало разложения ранее образовавшихся минералов, что сопровождается увеличением содержания свободного  $\text{CaO}$ .

Повышение концентрации  $\text{KNO}_3$  в исходной смеси приводит к снижению содержания как майенита  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , так и сульфоалюминатного клинкера САК при обжиге при 1300 °C. С увеличением температуры происходит разложение сульфоалюмината кальция. Во всех исследованных образцах клинкера присутствует ангидрит, не вступивший в реакцию с  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  с образованием САК (рисунок 4.4). При повышении температуры до 1350 °C и увеличении содержания добавки с 0,5 до 3,0 мас. % наблюдается повышение количество майенита, однако при дальнейшем повышении  $\text{KNO}_3$  начинает снижаться (рисунок 4.5). Оптимальные условия для минимального образования майенита и максимального содержания сульфоалюмината кальция достигаются при температуре 1300 °C с продолжительностью изотермической выдержки 60 мин.





а



б

Рисунок 4.4 – Сравнение рентгенограмм сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных с различными концентрациями добавками KNO<sub>3</sub> при температуре 1300 °С (а) и 1350 °С (б) в течение 60 мин:

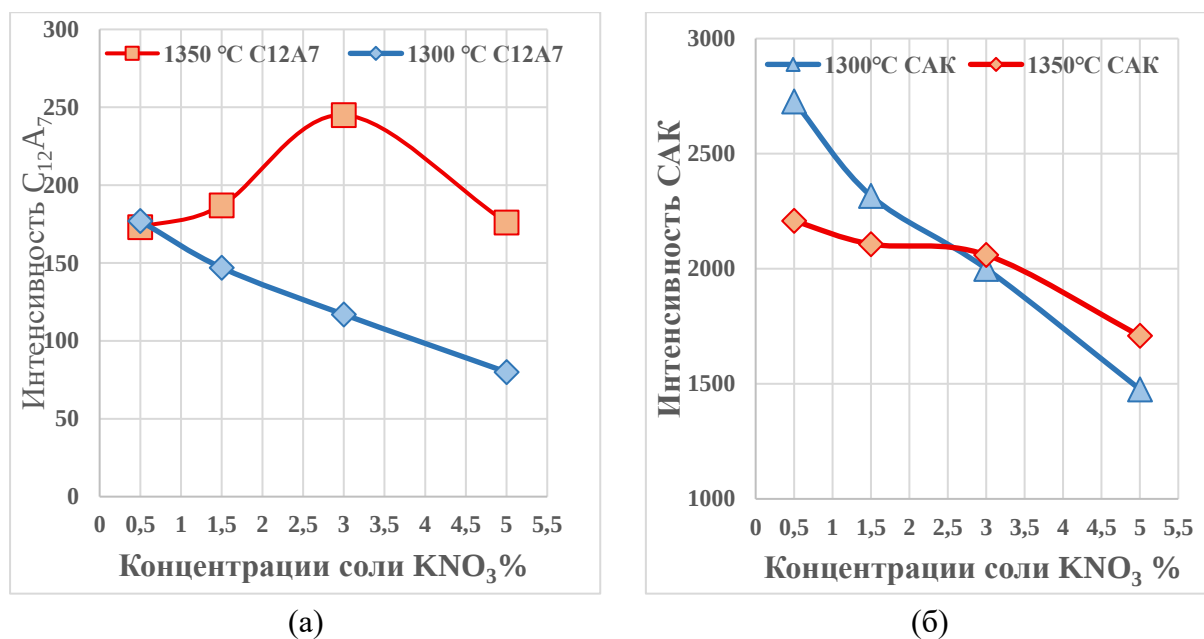


Рисунок 4.5 – Влияние  $\text{KNO}_3$  на образование клинкерных материалов  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (а) и САК (б) при обжиге при 1300 и 1350 °C в течение 60 мин

Полученные результаты позволяют выявить влияние содержания  $\text{KNO}_3$  и температуры обжига на фазовый состав и степень связывания свободного оксида кальция в составе сульфоалюминатного клинкера. Оптимальные условия для образования сульфоалюминатного клинкера с минимальным содержанием майенита и остаточного  $\text{CaO}$  достигаются при температуре 1300 °C и изотермической выдержке 60 минут. Наличие ангидрита во всех образцах указывает на ограниченность взаимодействия с алюминатными фазами, требующую дальнейшей оптимизации условий обжига или состава сырьевой смеси.

#### 4.2.2 Влияние $\text{NaCl}$ на синтез сульфоалюмината кальция

В присутствии  $\text{NaCl}$  при увеличении его концентрации добавки с 0,5 до 1,5 % наблюдается резкое снижение содержания неусвоенного оксида кальция при температуре 1300 °C и 1350 °C в течение 60 мин (рисунок 4.6). Введение добавки свыше 1,5 % не влияет на усвоение оксида кальция. Однако при повышении содержания добавки с 3,0 до 5,0 мас. % возможно начало разложения ранее образовавшихся минералов что сопровождается

повышением содержание свободного  $\text{CaO}$ . При введении добавки  $\text{NaCl}$  температура обжига не оказывает существенного влияния на степень связывания  $\text{CaO}$ . При содержании 0,5 %  $\text{NaCl}$  количество  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  составляет 0,4-0,45 мас. % и сокращается до 0,02-0,08 мас. % при 1,5 мас. %  $\text{NaCl}$ .

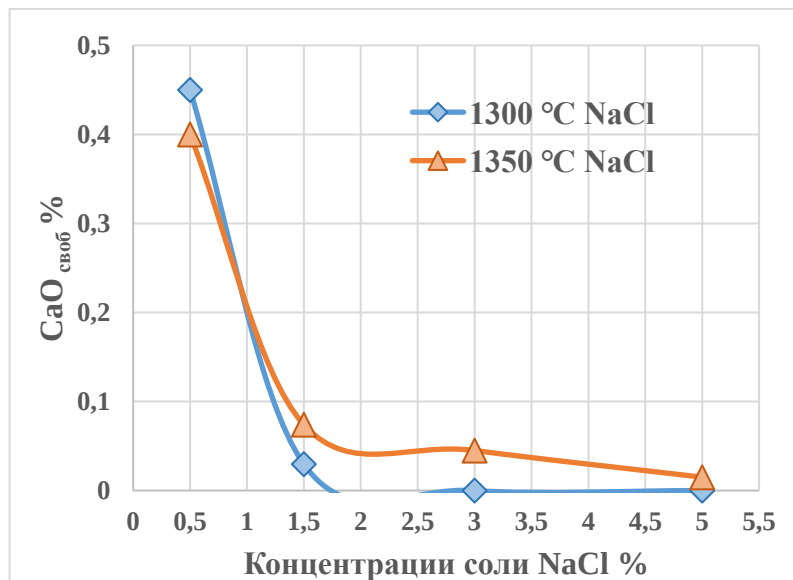


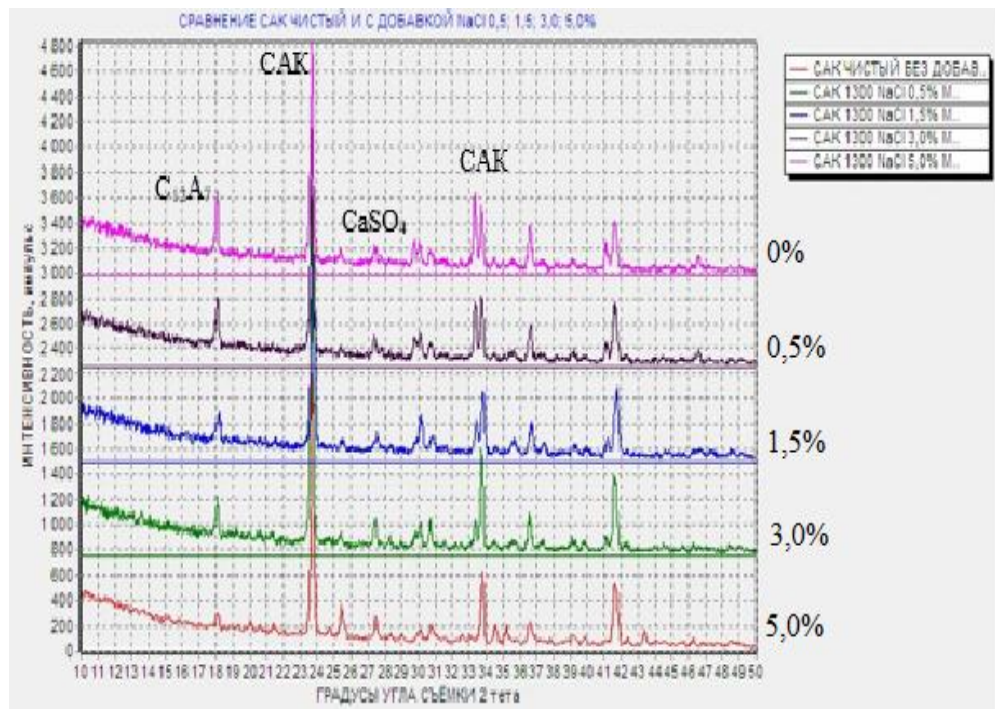
Рисунок 4.6 – Изменение содержания несвязанного  $\text{CaO}$  в клинкерах в зависимости от концентрации добавки  $\text{NaCl}$  в исходной смеси при температуре 1300°C и 1350°C в течение 60 мин.

При введении 0,5 % хлорида натрия фазовый состав сульфоалюминатного клинкера не изменяется по сравнению с бездобавочным (рисунки 4.7, 4.8). При увеличении концентрации  $\text{NaCl}$  и обжиге при температуре 1350°C 60 мин часть сульфоалюмината кальция начинает разлагаться, что подтверждается появлением на рентгенограммах дифракционных отражений, характерных для фазы  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (рисунок 4.7). Анализируя влияние содержания  $\text{NaCl}$  следует отметить, что с повышением температуры наблюдается уменьшение количества минерала майенита, а также уменьшение содержания количества САК (рисунок 4.8). При этом происходит снижение температуры клинкерообразования, и клинкеры начинают оплавляться. Скорость процессов минералообразования и фазовый состав клинкеров зависит от количества добавки, поскольку согласно [221], щелочные оксиды внедряются в кристаллическую решетку САК.

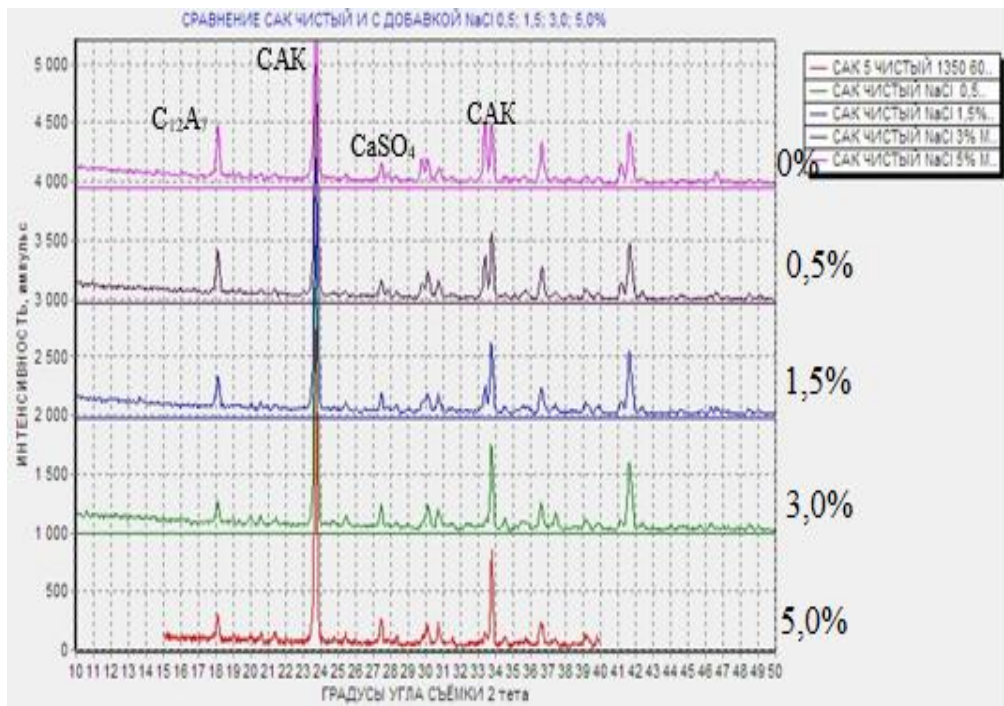
При введении 1,5 %  $\text{NaCl}$  в температуре 1350 °C в клинкере начинают образовываться майенит и его хлорсодержащие аналоги, при этом содержание сульфоалюмината кальция уменьшается (рисунок 4.8). Наименьшее



содержание майенита образуется при обжиге при 1300 °С. Независимо от температуры обжига введение хлорида натрия отрицательно действует на образования сульфоалюмината кальция.



а



б

Рисунок 4.7 – Сравнение рентгенограмм сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных с различными концентрациями добавками NaCl при температуре 1300 °С (а) и 1350 °С (б) в течение 60 мин:

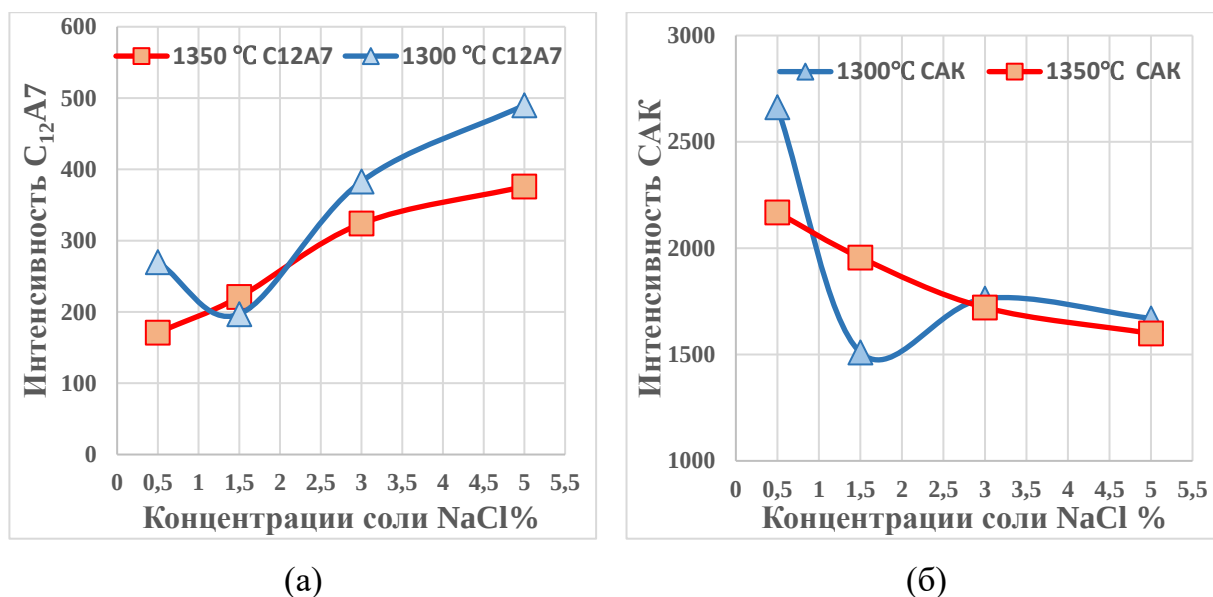


Рисунок 4.8- – Влияние NaCl на образование клинкерных материалов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б) при обжиге при 1300 и 1350 °С в течение 60 мин

Таким образом, Введение NaCl в количестве до 1,5 % способствует эффективному связыванию свободного CaO при 1300–1350 °С. Повышение содержания NaCl сопровождается снижением стабильности САК и способствует образованию фазы майенита, особенно при температуре 1350 °С. Присутствие NaCl понижает температуру клинкерообразования, что выражается в частичном оплавлении образцов. Щелочные и галогенсодержащие компоненты ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) внедряются в структуру САК и способствуют её деструкции, в результате чего снижается доля целевой фазы. Оптимальная концентрация NaCl в сырьевой смеси составляет не более 1,5 % для достижения баланса между ускорением минералообразования и сохранением фазовой стабильности сульфоалюминатного клинкера.

#### 4.2.3 Влияние $CaHPO_4$ на синтез сульфоалюмината кальция

Обжиг клинкера с добавлением 0,5 мас. %  $CaHPO_4$  при температуре 1300 °С сопровождается образованием 3,5 мас. % свободного CaO. Но повышение температуры обжига до 1350 °С обеспечивает полное связывание оксида кальция. С увеличением концентрации добавки с 0,5 до 3,0 мас. % содержания неусвоенного оксида кальция практически не изменяется, а при большей

концентрации – начинает резко возрастать (рисунок 4.9). При содержании добавки 1,5 мас % обжиг при температуре 1350 °С в течении 60 мин не способствует дополнительному связыванию свободного СаО. Однако при повышении концентрации добавки с 3,0 до 5,0 мас % вероятно начинается разложение ранее образовавшихся минералов, что приводит к росту содержания свободного оксида кальция.

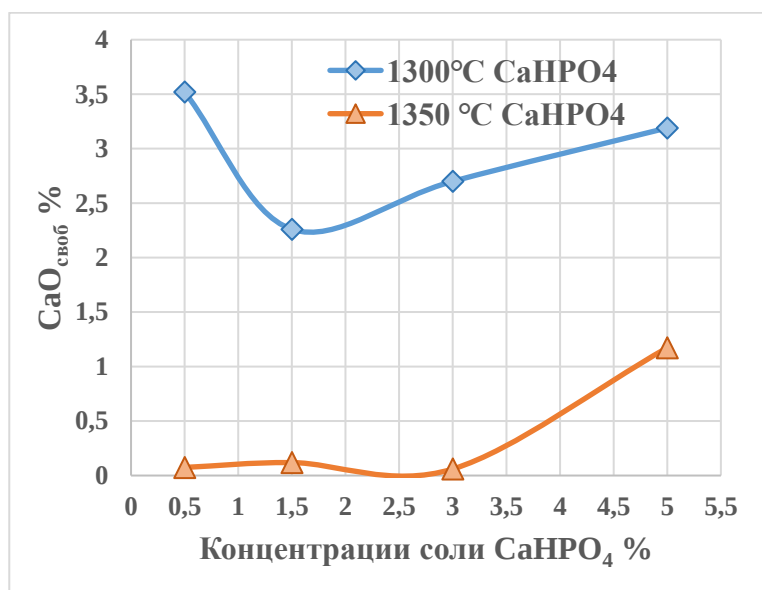
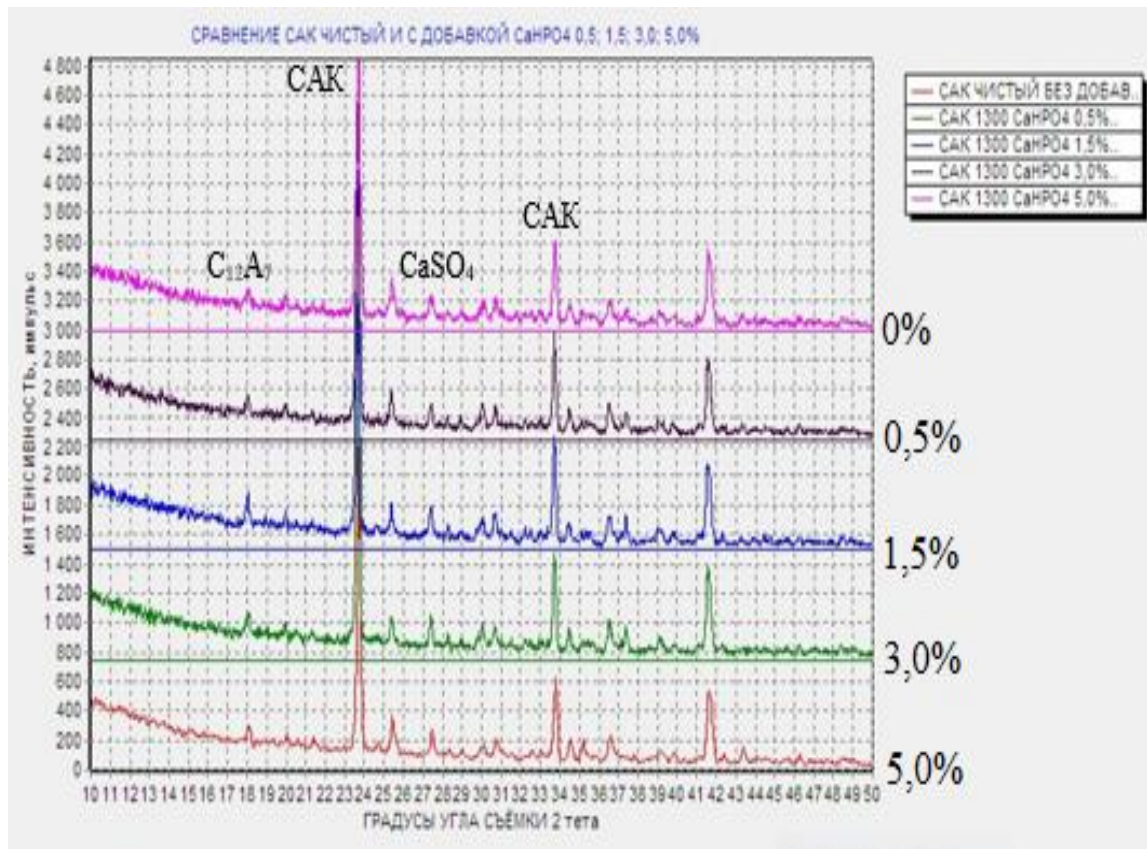


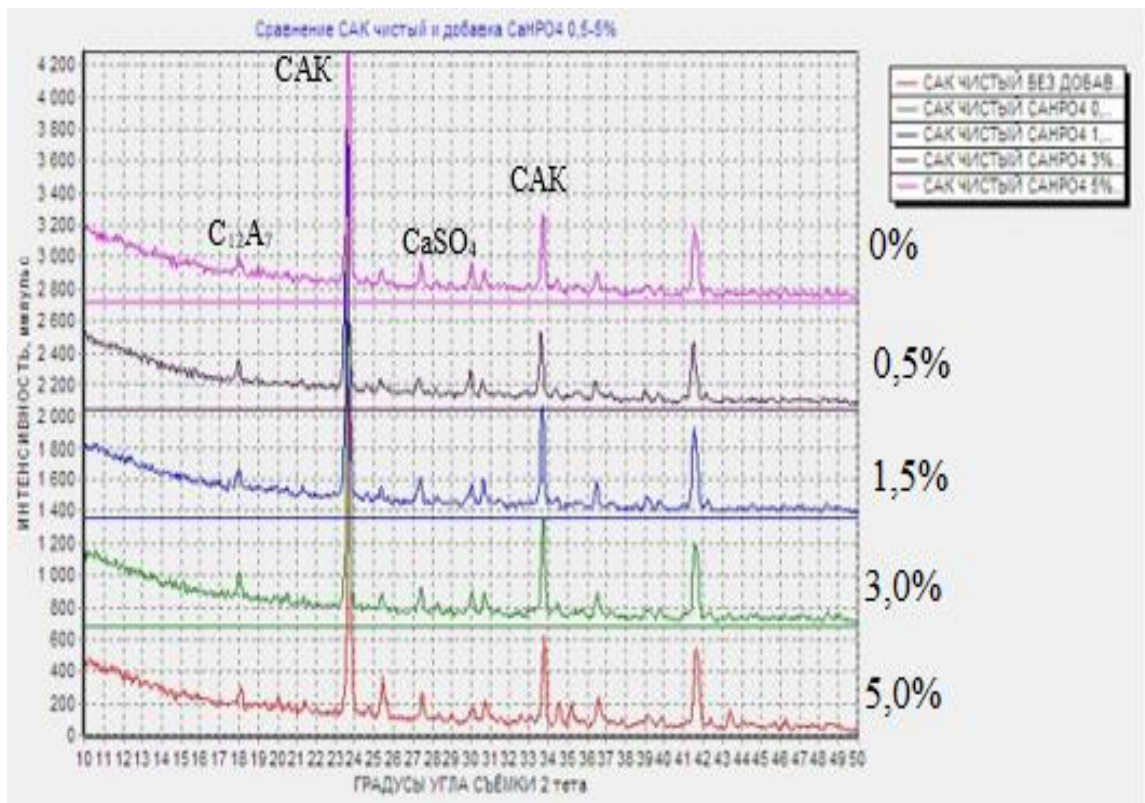
Рисунок 4.9 – Изменение содержания несвязанного СаО в клинкерах в зависимости от концентрации добавки СаНРО<sub>4</sub> в исходной смеси при температурах 1300 °С и 1350 °С в течение 60 мин

При повышении температуры с 1300 до 1350 °С наблюдается уменьшение содержания количества минералов майенита и САК (рисунок 4.11). Но с ростом содержания добавки СаНРО<sub>4</sub> с 0,5 до 1,5 % возрастает количество и САК, и С<sub>12</sub>А<sub>7</sub>. Далее содержание САК и С<sub>12</sub>А<sub>7</sub> уменьшается и уже не зависит от количества введенной добавки. Интересно отметить, что при введении 1,5 мас. % добавки отмечается наибольшее количество САК и отсутствует не связанный СаSO<sub>4</sub>. При содержании 3 и 5 % добавки на рентгенограммах появляются дифракционные отражения сульфата кальция, а количество САК снижается на 25 %.





а



б

Рисунок 4.10 – Сравнение рентгенограмм сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных с различными концентрациями добавками СаНРО<sub>4</sub> при температуре 1300 °С (а) и 1350 °С (б) в течение 60 мин:



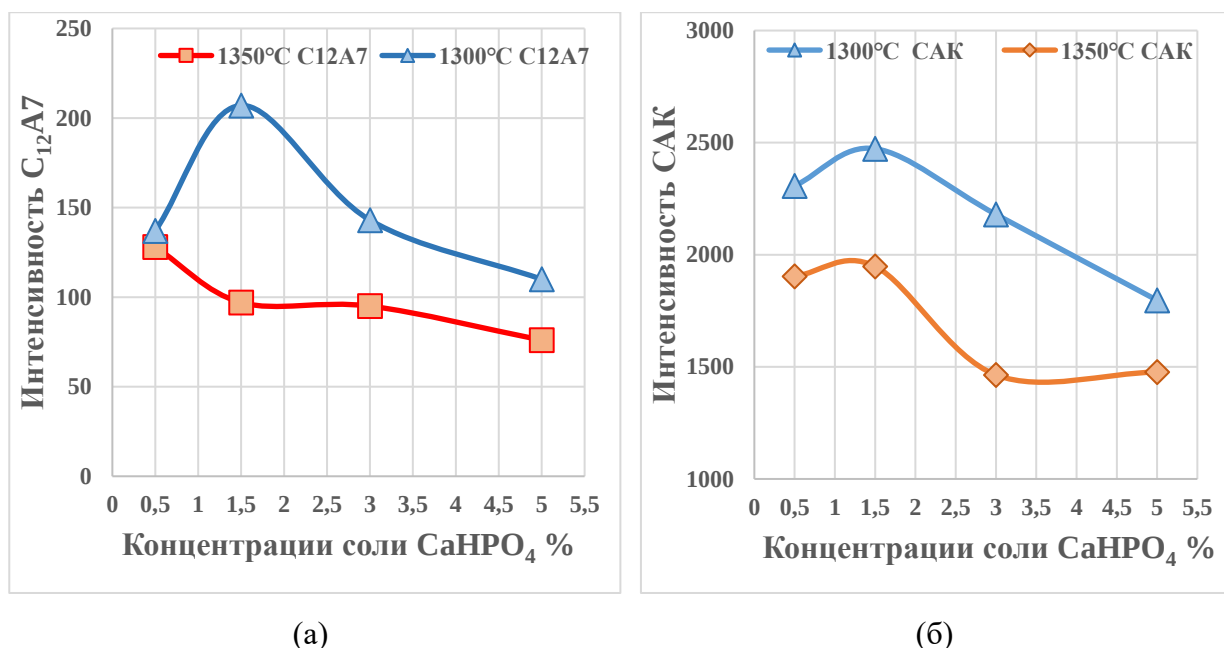


Рисунок 4.11 – Влияние  $\text{CaHPO}_4$  на образование клинкерных материалов  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (а) и САК (б) при обжиге при 1300 и 1350 °С в течение 60 мин

Таким образом, при увеличении содержания  $\text{CaHPO}_4$  от 0,5 до 3,0 мас. % степень связывания свободного  $\text{CaO}$  остаётся практически неизменной, однако при концентрации добавки 3,0–5,0 мас. % наблюдается резкий рост остаточного оксида кальция, что указывает на возможное разложение ранее образовавшихся минералов. Оптимальная концентрация добавки  $\text{CaHPO}_4$  составляет 1,5 мас. %: при данной концентрации достигается максимальное сульфоалюмината кальция и майенита, а также полное отсутствие несвязанного  $\text{CaSO}_4$ . Повышение температуры обжига до 1350 °С и увеличение содержания  $\text{CaHPO}_4$  свыше 1,5 мас. % приводит к снижению содержания САК и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , а также к появлению фаз сульфата кальция, что подтверждается рентгеноструктурным анализом.

#### 4.2.4 Влияние $\text{KCl}$ на синтез сульфоалюмината кальция

При добавлении  $\text{KCl}$  в сырьевую смесь сульфоалюминатного клинкера, он может вступать в реакцию с сульфатами щелочей, присутствующими в цементе, такими как сульфат калия ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ). Эти реакции могут способствовать образованию новых соединений и влиять на распределение и

доступность ионов кальция. Образование новых соединений потенциально может повлиять на количество свободного  $\text{CaO}$  в клинкере. В присутствии  $\text{KCl}$  с увеличением концентрации добавки с 0,5 до 1,5 мас. % наблюдается резкое снижение содержания неусвоенного оксида кальция (рисунок 4.12). При обжиге при температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  с 0,5 мас. %  $\text{KCl}$  в клинкере содержится 0,9 мас. %  $\text{CaO}_{\text{своб.}}$  При повышении температуры до  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  количество  $\text{CaO}$  уменьшается практически до 0. При высоких температурах в клинкере сульфат кальция может разложиться до оксида кальция. Добавление  $\text{KCl}$  может повлиять на этот процесс разложения и впоследствии повлиять на образование и доступность  $\text{CaO}$  в минеральном составе клинкера.

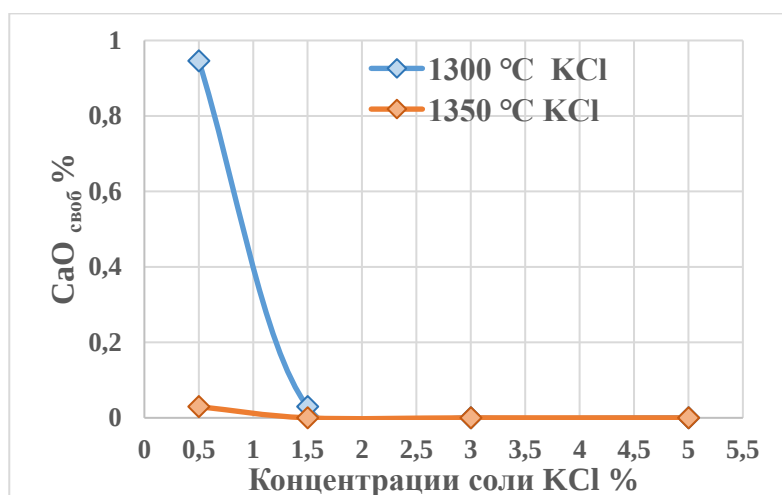
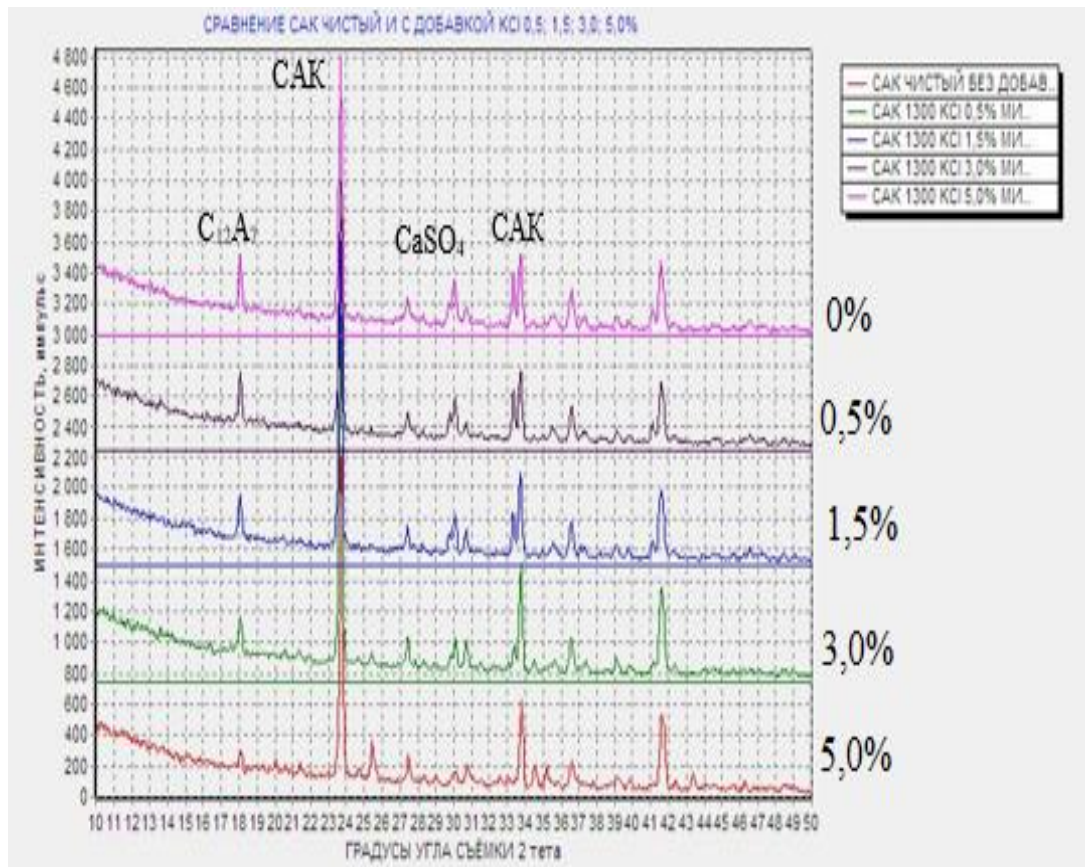
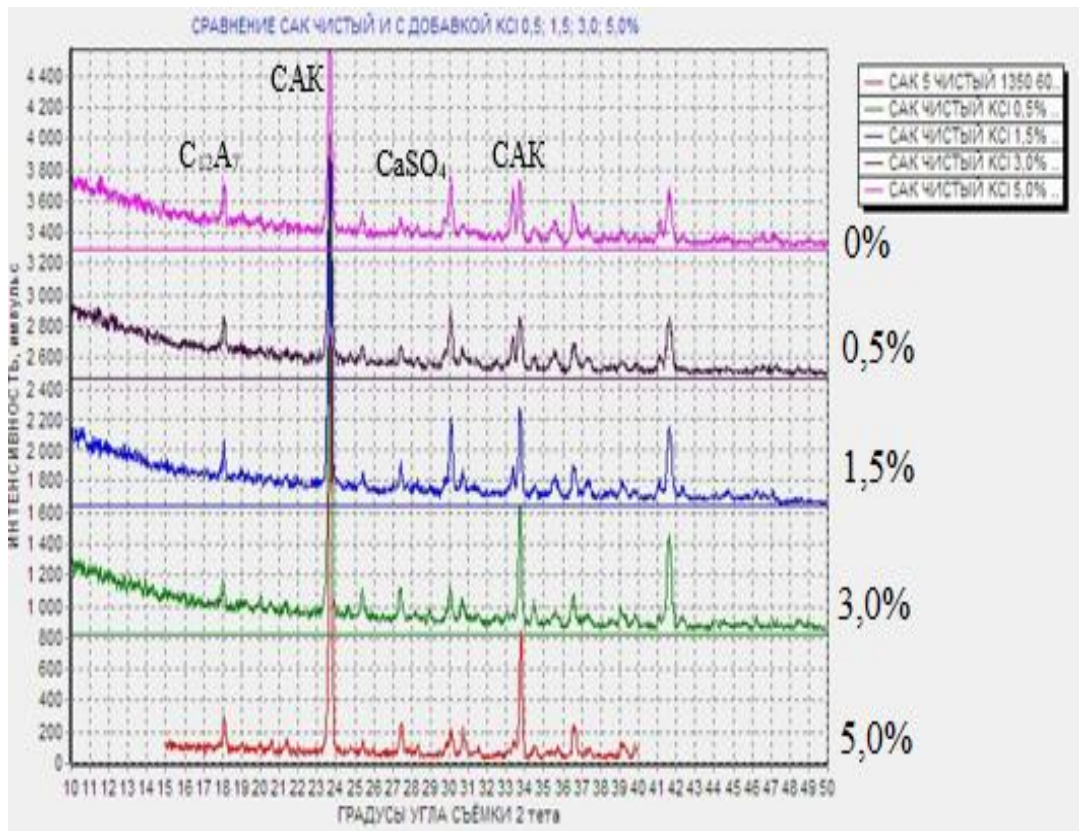


Рисунок 4.12– Изменение содержания несвязанного  $\text{CaO}$  в клинкерах в зависимости от концентрации добавки  $\text{KCl}$  в исходной смеси при температуре  $1300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$  в течение 60 мин

Повышение температуры при наличии в сырьевой смеси  $\text{KCl}$  приводит к снижению концентрации майенита и сокращению содержания САК (рисунок 4.14). Образование майенита и его хлорсодержащих аналогов наблюдается при добавлении 1,5 мас %  $\text{KCl}$  и температуре  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при этом количество сульфоалюмината кальция уменьшается. С увеличением концентрации  $\text{KCl}$  в клинкере содержание  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  сначала снижается, а затем повышается. Наименьшее содержание майенита образуется при обжиге при  $1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Введение  $\text{KCl}$  негативно влияет на образование сульфоалюмината кальция независимо от температуры обжига.



а



б

Рисунок 4.13 – Сравнение рентгенограмм сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных с различными концентрациями добавками KCl при температуре 1300 °C (а) и 1350 °C (б) в течение 60 мин:

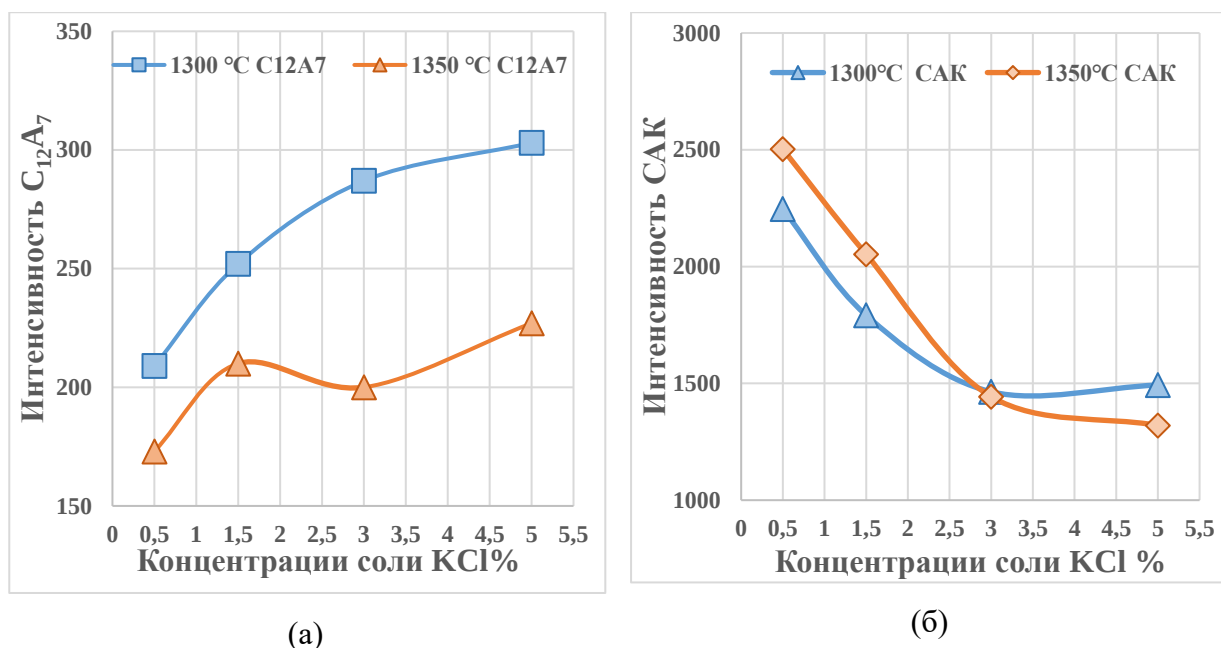


Рисунок 4.14- – Влияние KCl на образование клинкерных материалов  $C_{12}A_7$  (а) и САК (б) при обжиге при 1300 и 1350 °C в течение 60 мин

Таким образом, взаимодействие хлорида калия с сульфатами калия и другими компонентами системы оказывает существенное влияние на фазовые превращения в процессе обжига клинкера. В частности, возможно торможение разложения сульфата кальция и перераспределение ионов кальция в кристаллической решётке клинкерных минералов. При температуре 1350 °C и содержании KCl 1,5 мас. % наблюдается формирование хлорсодержащих производных майенита, сопровождающееся снижением содержания сульфоалюмината кальция в клинкере. Установлено, что добавление KCl в сырьевую смесь оказывает отрицательное влияние на синтез сульфоалюмината кальция вне зависимости от температуры обжига, что ограничивает целесообразность его применения при производстве сульфоалюминатного клинкера с повышенным содержанием САК.

#### 4.2.5 Влияние $NaNO_3$ на синтез сульфоалюмината кальция

При введении в шихту  $NaNO_3$ , он может вступать в реакцию со свободным CaO с образованием нитрата кальция ( $Ca(NO_3)_2$ ) и оксида натрия ( $Na_2O$ ). При этом при обжиге при температуре 1300 °C клинкер с 0,5 мас. %

$\text{NaNO}_3$  содержит 3,9 мас. % несвязанного оксида кальция. Повышение температуры до 1350 °С приводит к полному связыванию  $\text{CaO}$ . При увеличении содержания добавки до 1,5 мас. % температура обжига уже не влияет на полному связывания  $\text{CaO}$ . Однако при повышении содержания добавки с 3,0 до 5,0 мас. % возможно начинается разложение ранее образовавшихся минералов и содержание  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  начинает возрастать.

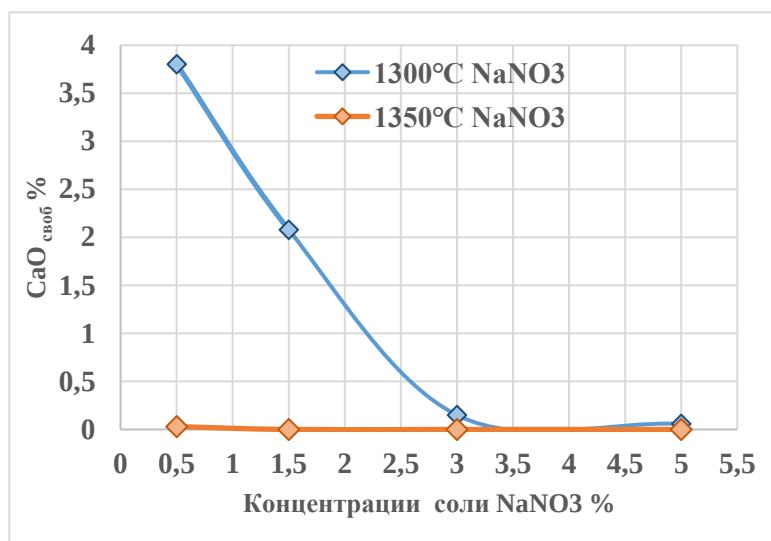
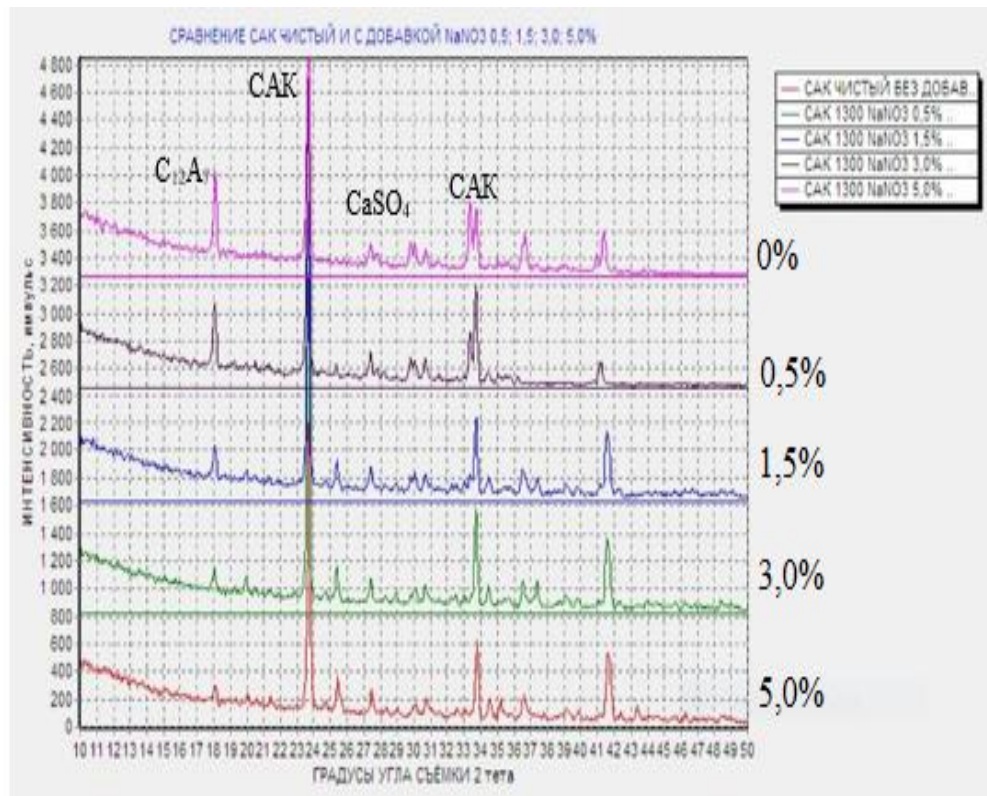


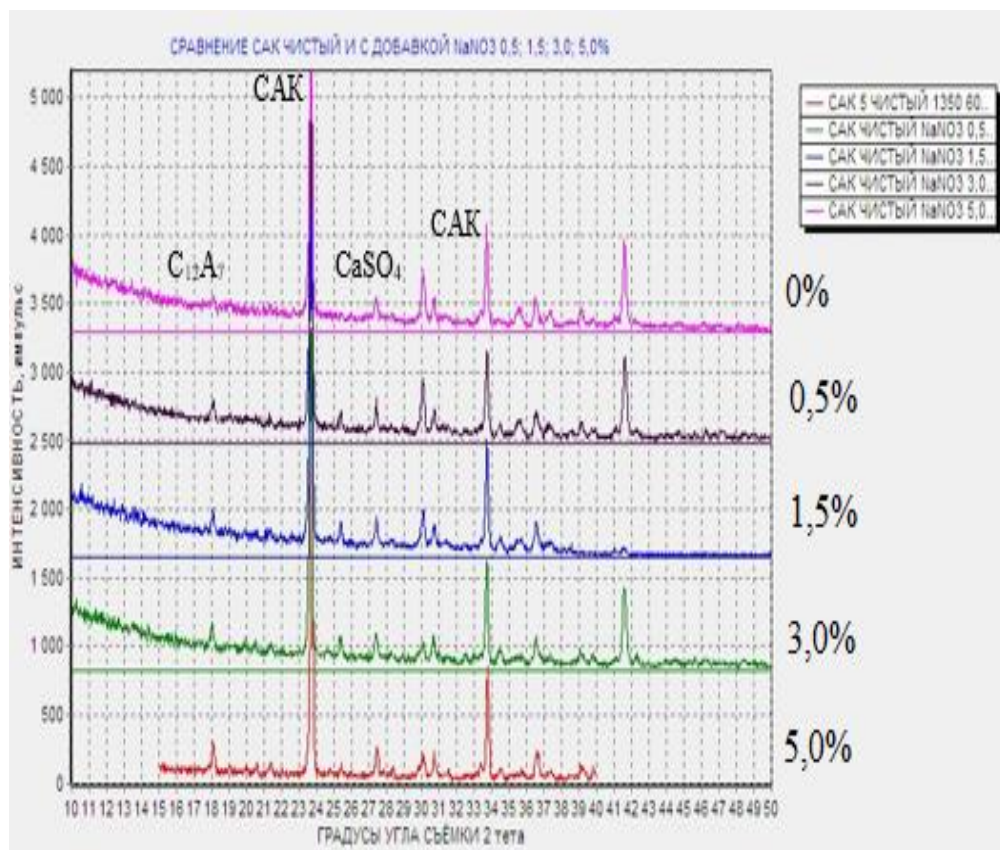
Рисунок 4.15 – Изменение содержания несвязанного  $\text{CaO}$  в клинкерах в зависимости от концентрации добавки  $\text{NaNO}_3$  в исходной смеси при температуре 1300°C и 1350°C в течение 60 мин

Повышение концентрации  $\text{NaNO}_3$  в смеси приводит к повышению как  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  и так САК уменьшению при 1300 °С (рисунок 4.17). В результате реакции между  $\text{NaNO}_3$  и компонентами клинкера, такими как оксид алюминия и оксид кальция, могут образовываться соединения, которые способствуют образованию майенита. Эти реакции могут привести к образованию дополнительных кристаллов майенита, тем самым увеличивая его количество. При температуре 1350 °С 60 мин с увеличением концентрации добавки с 1,5 до 5,0 мас. % количество майенита может привести к уплотнению и росту более крупных кристаллических зерен, что может привести к уменьшению общей площади поверхности и уменьшению минерального состава майенита. При повышении температуры сульфоалюминат кальция разлагается. Во всех клинкерах присутствует ангидрит, который не связался со свободным  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  в САК (рисунок 4.16).





а



б

Рисунок 4.16 – Сравнение рентгенограмм сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных с различными концентрациями добавками  $\text{NaNO}_3$  при температуре 1300 °C (а) и 1350 °C (б) в течение 60 мин:

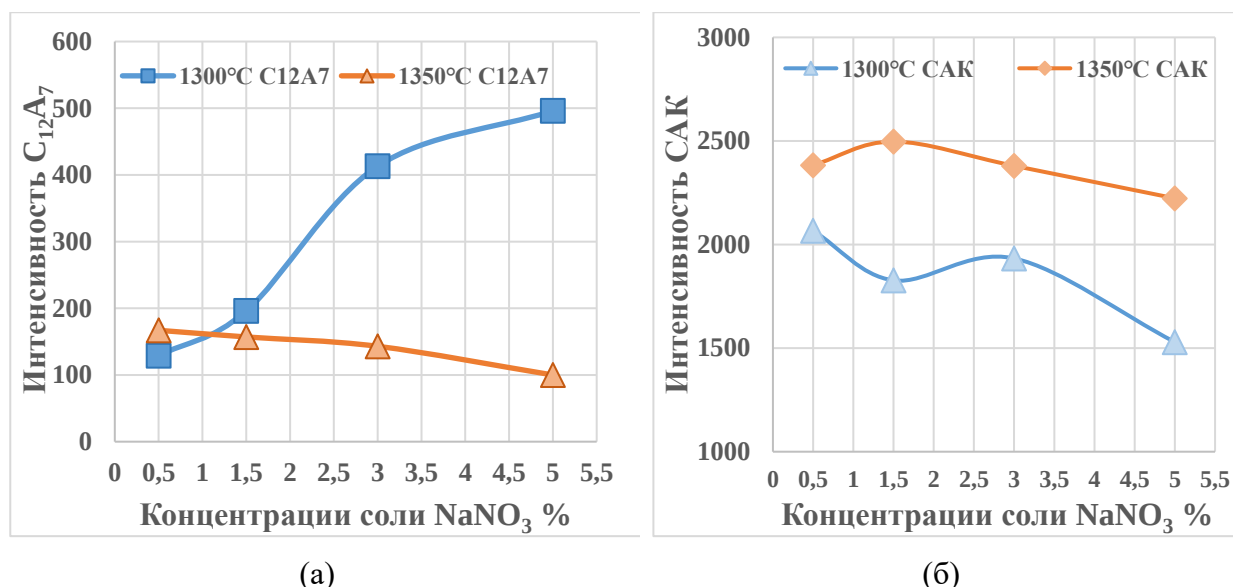


Рисунок 4.17 – Влияние  $\text{NaNO}_3$  на образование клинкерных материалов  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  (а) и САК (б) при обжиге при 1300 и 1350 °С в течение 60 мин

При введении в сырьевую смесь микродобавок  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{KCl}$ , и  $\text{NaNO}_3$  происходит изменение скорости процессов минералообразования. В присутствии  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{KCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  количество введенной добавки сильно влияет на наличие свободного  $\text{CaO}$  [222]<sup>9</sup>. Степень связывания  $\text{CaO}$ , как правило, повышается с увеличением концентрации добавки. С другой стороны, количество введенного  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$  не влияет на содержание свободного  $\text{CaO}$  в клинкере. Наиболее перспективными следует считать составы и режимы обжига, при которых образуется максимальное количества сульфоалюмината кальция (таблица 4.3).

Таблица 4.3 – Составы сульфоалюминатных клинкеров

| Состав       | 12                           | 16                          | 20                             | 24                         | 29                            |
|--------------|------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|----------------------------|-------------------------------|
| Добавка      | 0,5 мас. %<br>$\text{KNO}_3$ | 0,5 мас. %<br>$\text{NaCl}$ | 0,5 мас. %<br>$\text{CaHPO}_4$ | 0,5 мас. %<br>$\text{KCl}$ | 1,5 мас. %<br>$\text{NaNO}_3$ |
| Режим обжига | 1300 °С<br>60 мин            | 1300 °С<br>60 мин           | 1300 °С<br>60 мин              | 1350 °С<br>60 мин          | 1350 °С<br>60 мин             |

<sup>9</sup> 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.



### 4.3 Микроструктура сульфоалюминатных клинкеров, синтезированных в присутствии щелочных ионов

Согласно [202], щелочные оксиды внедряются в кристаллическую решетку сульфоалюмината кальция, о чем свидетельствует смещение и изменение интенсивности основных аналитических линий на рентгеновских спектрах сульфоалюмината кальция при совместном его обжиге с данными оксидами. При этом щелочные оксиды располагаются в межузлиях кристаллической решетки.

Структура клинкеров, синтезированных с добавкой 0,5 мас. % NaCl, была изучена методом сканирующей электронной микроскопии (рисунки 4.18).

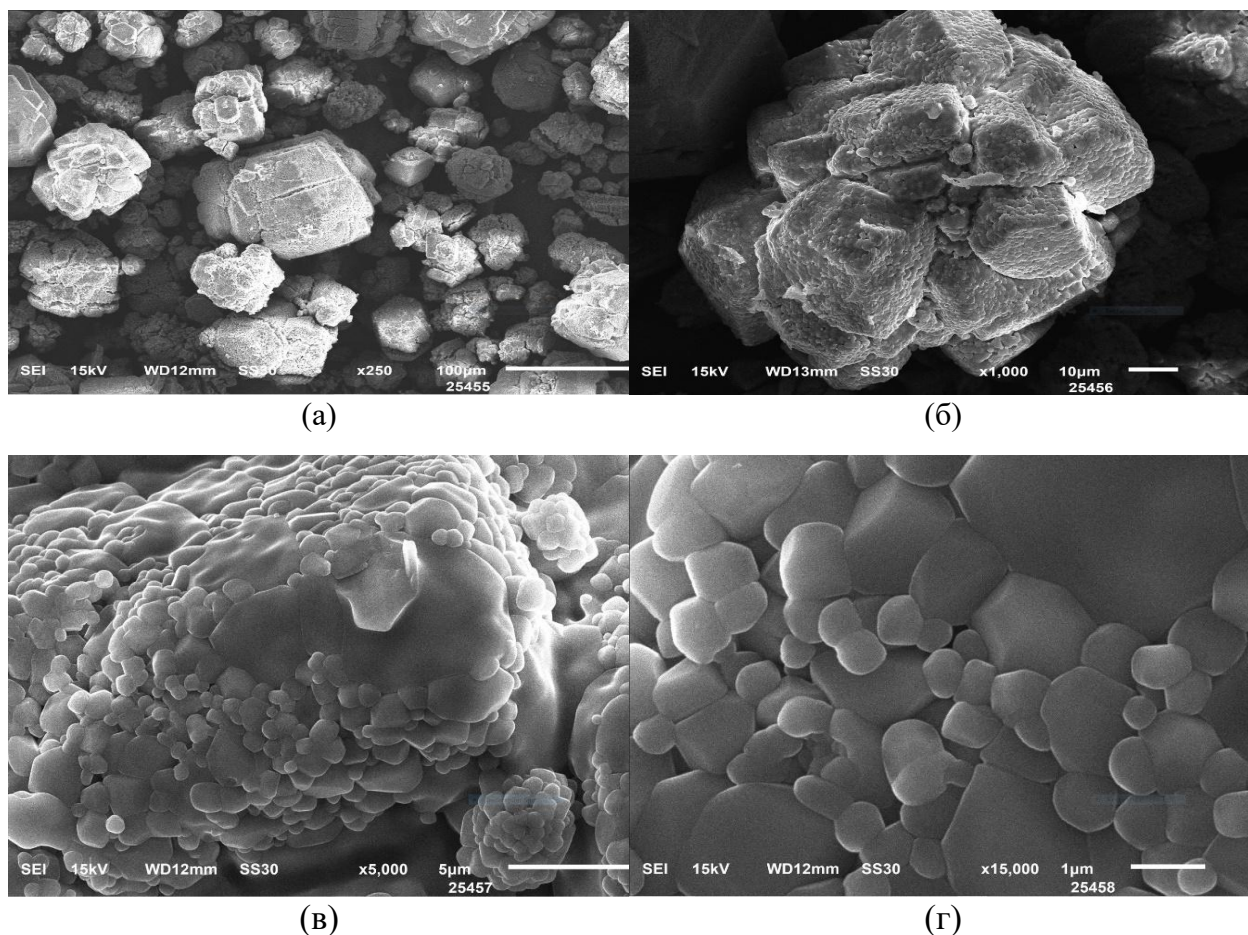


Рисунок 4.18 – Структура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного с 0,5 % NaCl при температуре 1300°C 60 мин. Увеличение: а –  $\times 250$ ; б –  $\times 1000$ , в –  $\times 5000$ ; г –  $\times 15000$

Структура клинкера с 0,5 % добавки NaCl, обожженного при температуре 1300°C 60 мин, неравномерно зернистая – размеры агрегатов

составляют от 16 до 110 мкм (рисунок (4.18 а)). Габитус формирующихся кристаллов разный – от круглого до гексагонального с размером кристаллов от 10 до 30 мкм. Видно, что поверхность кристаллов САК покрыта мелкими сферолитами размером менее 1 мкм, которые являются результатом образования микрорасплава на поверхности кристаллов. Вероятно, в присутствии иона  $\text{Na}^+$  образуются легкоплавкие эвтектики.

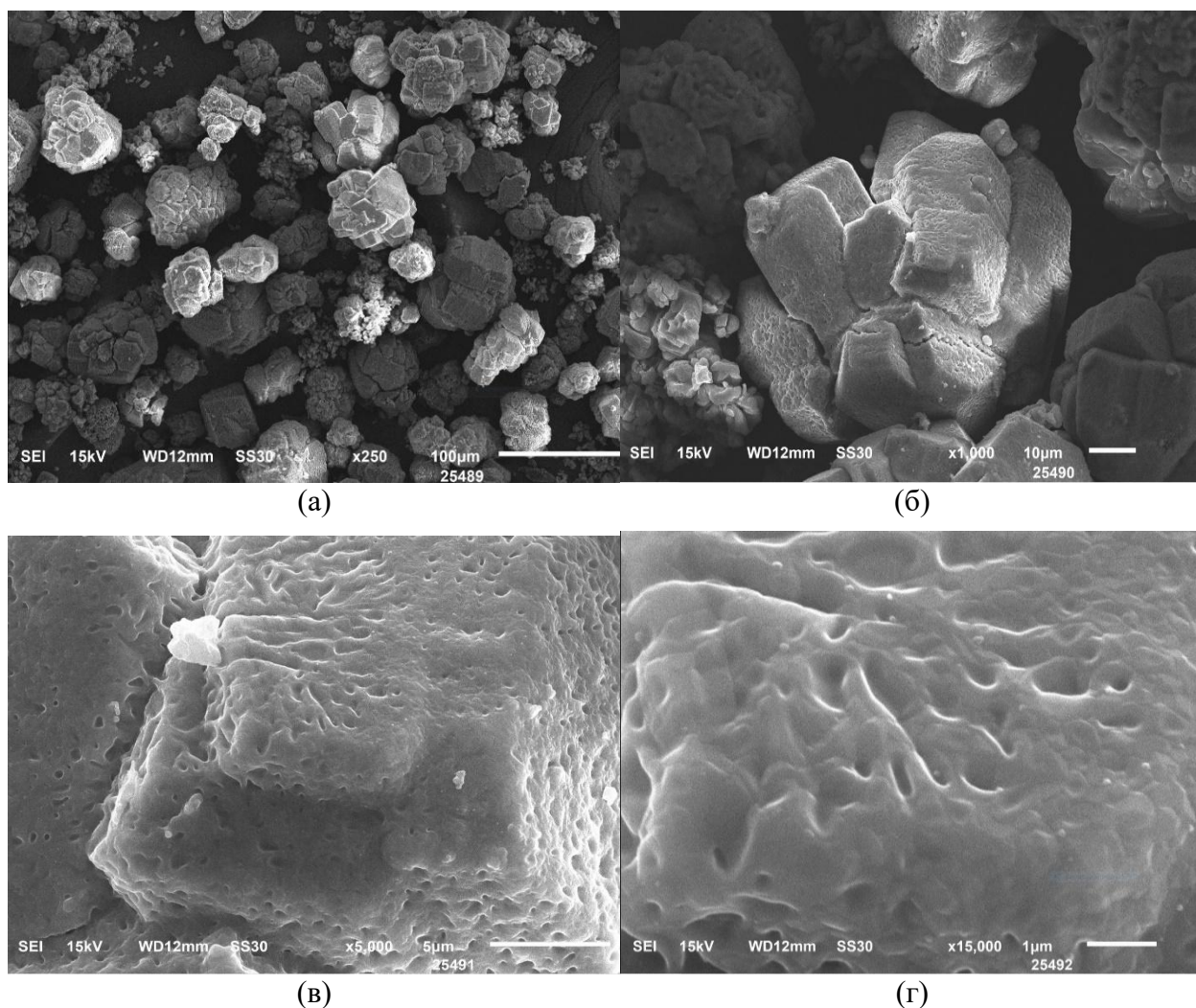


Рисунок 4.19 – Структура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного с 0,5 %  $\text{KNO}_3$  при температуре 1300°C 60 мин. Увеличение: а –  $\times 250$ ; б –  $\times 1000$ , в –  $\times 5000$ ; г –  $\times 15000$

При введении 0,5 % добавки  $\text{KNO}_3$  при температуре 1300 °C 60 мин наблюдается чёткая кристаллическая структура клинкера. Частицы имеют размер 50-80 мкм и зерна клинкера размером имеют гексагональную форму, но четко оформленные кристаллы более «толстые» (рисунок 4.19 б). Поверхность кристаллов не однородная (рисунок 4.19 в, г), как будто



пронизана мелкими порами размером 0,1-0,2 мкм. Поверхность граней кристаллов не ровная, на них лежат мелкие капли-натечности размером 0,6-0,8 мкм, которые можно отнести или к микрорасплаву, или к зарождающимся кристаллам майенита (рисунок 4.19 в, г).

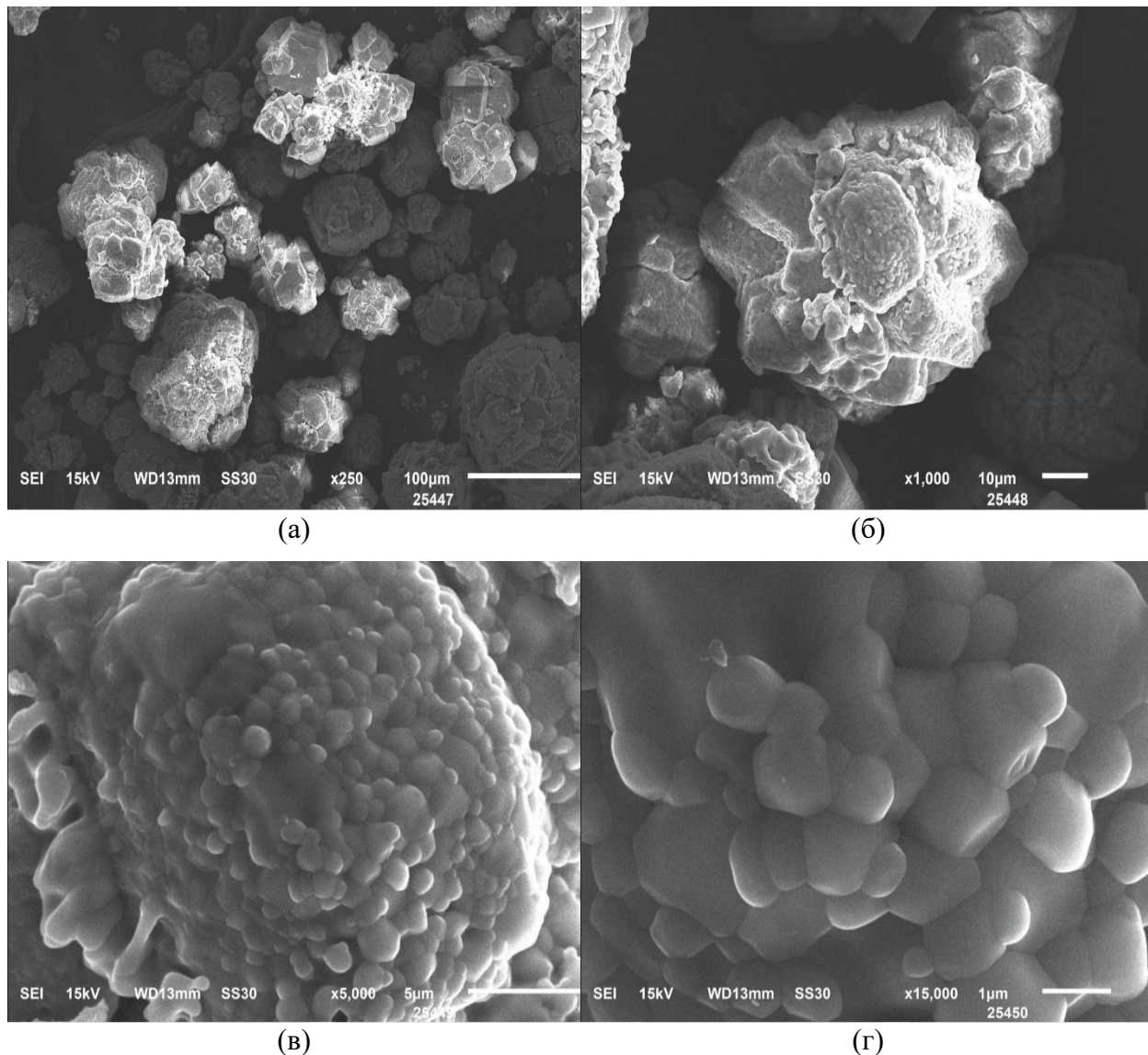


Рисунок 4.20 – Структура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного с 0,5 %  $\text{CaHPO}_4$  при температуре 1300°C 60 мин. Увеличение: а –  $\times 250$ ; б –  $\times 1000$ , в –  $\times 5000$ ; г –  $\times 15000$

Структура клинкеров с добавками  $\text{CaHPO}_4$  при температуре 1300°C 60 мин была изучена с помощью сканирующей микроскопии. Структура клинкера в присутствии 0,5 %  $\text{CaHPO}_4$  представлена сростками гексагональных кристаллов сульфоалюмината кальция размером 20-40 мкм (рисунок 4.20 а, б). На поверхности гексагональных кристаллов появляется

множество мелких округлых кристаллов размером 0,5-0,75 мкм (рисунок 4.20 г).

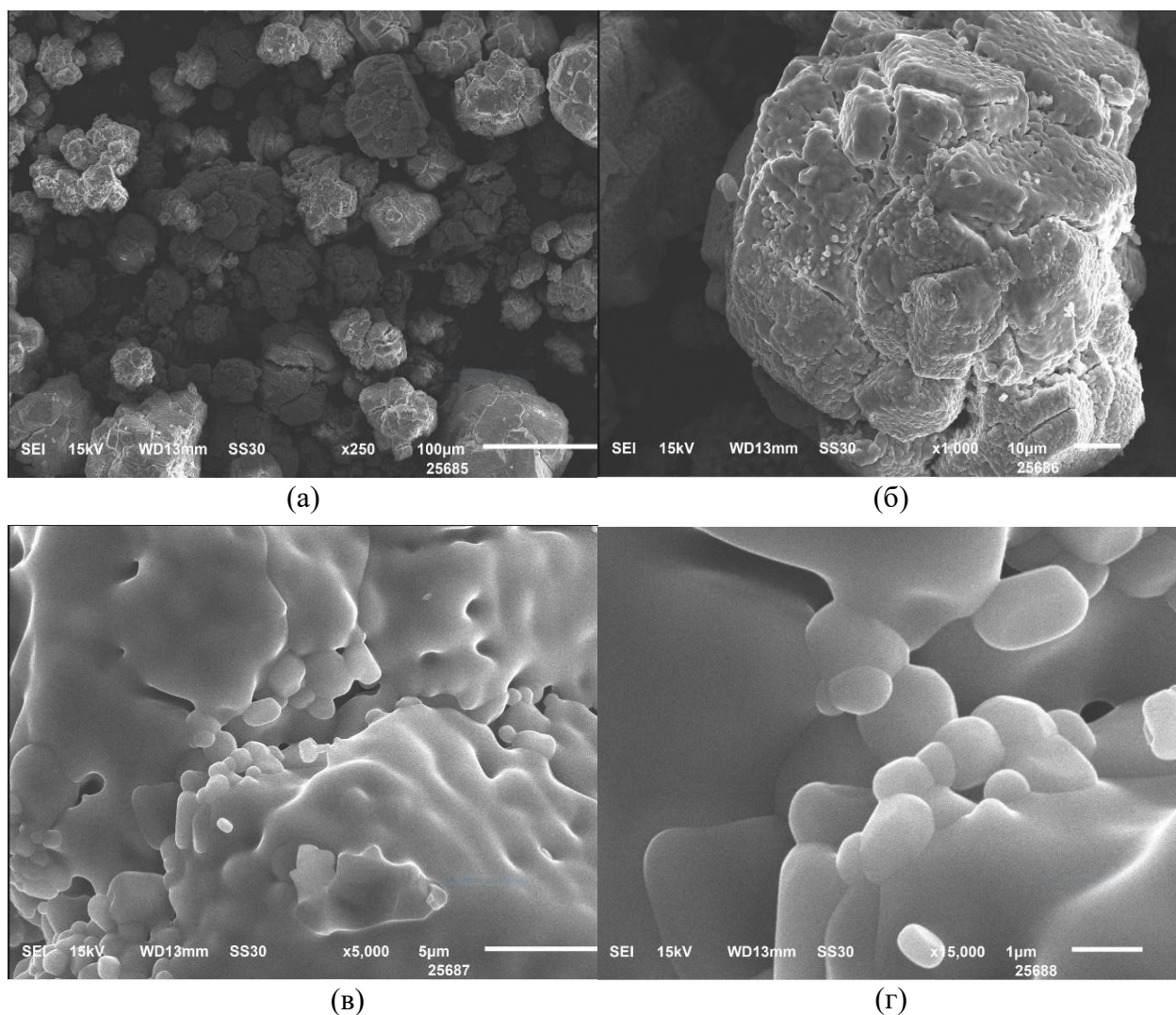


Рисунок 4.21– Структура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного с 0,5 % KCl при температуре 1350°C 60 мин. Увеличение: а –  $\times 250$ ; б -  $\times 1000$ , в –  $\times 5000$ ; г–  $\times 15000$

Структура клинкера с 0,5 % добавкой KCl неравномерно зернистая – размеры агрегатов составляет от 20 до 110 мкм (рисунок (4.21 а). Габитус формирующихся кристаллов разный - от прямоугольного до гексагонального с размером кристаллов от 10 до 30 мкм. Поверхность кристаллов не гладкая, а как - бы губчатая (рисунок 4.21 в). На поверхности кристаллов появляются единичные белые округлые кристаллы размером 0,5 - 1,5 мкм, которые можно отнести к CaO.



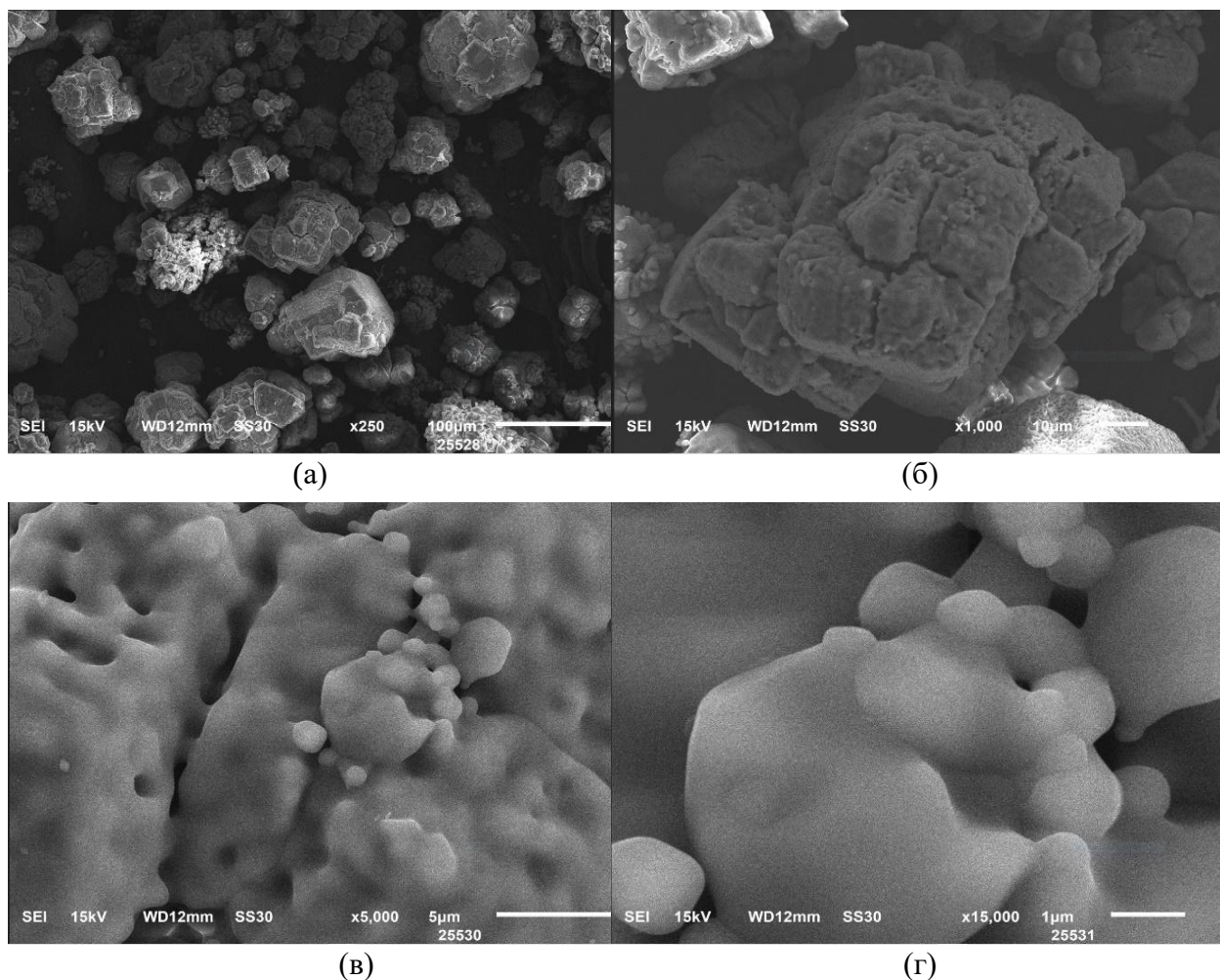


Рисунок 4.22 – Структура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного с 1,5 %  $\text{NaNO}_3$  при температуре  $1350^\circ\text{C}$  60 мин.

Увеличение: а –  $\times 250$ ; б -  $\times 1000$ , в –  $\times 5000$ ; г–  $\times 15000$

При увеличении  $\times 1\,000$  поверхность кристаллов кажется гладкой (рисунок 4.22 б). На кристаллах прослеживаются ступеньки роста новых кристаллов. Однако при большем увеличении видно, что поверхность покрыта микрорасплавами, капельки которых начинают уже агрегироваться в «червячки» толщиной 0,1-0,2 мкм и длиной 1-1,5 мкм (рисунок 4.22 в, г).

Таким образом, морфология клинкеров, полученных с добавками  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{KCl}$  и  $\text{NaNO}_3$  существенно различается по форме и размерам зерен, а также по характеру поверхностной структуры кристаллов. Проведённый микроструктурный анализ подтверждает активное участие микродобавок в формировании морфологии клинкерных минералов и свидетельствует о протекании фазовых превращений с участием расплавов,

что наиболее выражено при введении хлоридов и нитратов щелочных металлов.

#### 4.4. Изучение свойств сульфоалюминатных цемента

Синтезированные клинкера с микродобавками были измельчены до удельной поверхности  $3500 \pm 100 \text{ см}^2/\text{г}$ . В начале определяли водопотребность и сроки схватывания САЦ. Нормальная густота для всех составов составила 45,0 %. Начало и конец схватывания цементов изменялся с 25 до 80 мин (начало) и с 160 до 330 мин (конец), соответственно, в зависимости от их состава (таблица 4.4).

Таблица 4.4 – Нормальная густота и сроки схватывания сульфоалюминатного цемента

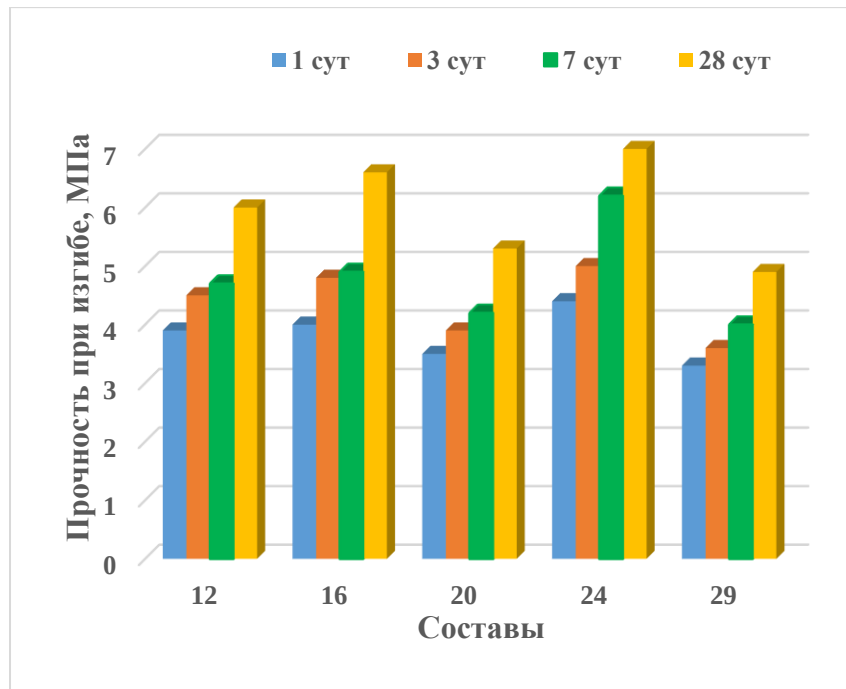
| Состав    | Режимы обжига клинкера | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |       |
|-----------|------------------------|-----------------------|------------------------|-------|
|           |                        |                       | начало                 | конец |
| Состав 12 | 1300 °С 60 мин         | 45,0                  | 31                     | 230   |
| Состав 16 | 1300 °С 60 мин         | 45,0                  | 25                     | 160   |
| Состав 20 | 1300 °С 60 мин         | 45,0                  | 22                     | 130   |
| Состав 24 | 1350 °С 60 мин         | 45,0                  | 82                     | 180   |
| Состав 29 | 1350 °С 60 мин         | 45,0                  | 80                     | 330   |

Присутствие щелочей оказало значительное влияние на развитие прочности. Наибольшей прочностью в марочном возрасте характеризуется состав 4, содержащий 0,5 мас. % KCl, синтезированный при 1350 °С 60 мин – прочность на сжатие составила 47,1 МПа, а на изгиб – 7,0 МПа. Наименьшей прочностью обладал состав 5, содержащий 1,5 мас. %  $\text{NaNO}_3$  (синтезированный при температуре 1350 °С 60 мин) – прочность на сжатие 28,5 МПа, на изгиб – 4,9 МПа.

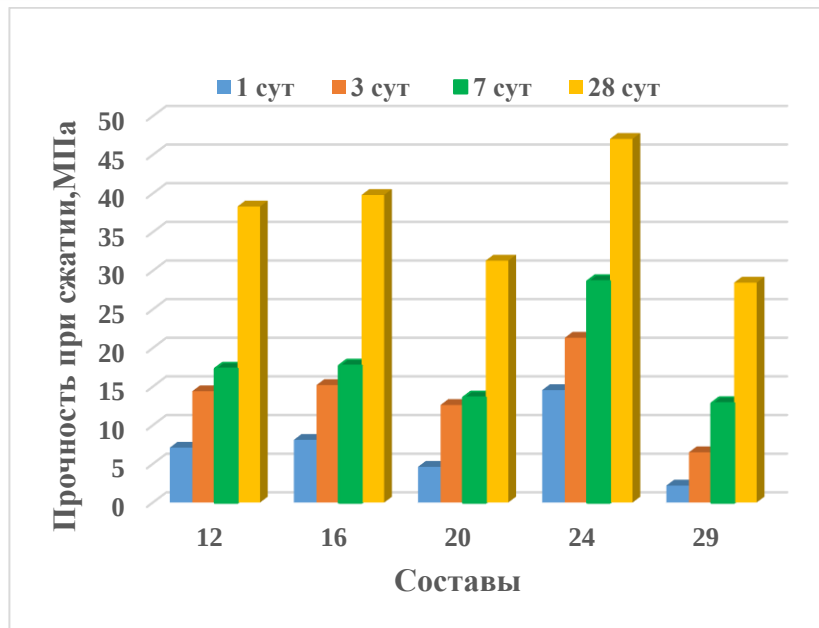


Таблица 4.5 – Прочность сульфоалюминатного цемента

| Составы | При изгибе, МПа.<br>твердение, сут |     |     |     | При сжатии, МПа.<br>твердение, сут |      |      |      |
|---------|------------------------------------|-----|-----|-----|------------------------------------|------|------|------|
|         | 1                                  | 3   | 7   | 28  | 1                                  | 3    | 7    | 28   |
| 12      | 3,9                                | 4,5 | 4,7 | 6,0 | 7,1                                | 14,4 | 17,3 | 38,3 |
| 16      | 4,0                                | 4,8 | 4,9 | 6,6 | 8,1                                | 15,2 | 17,7 | 39,8 |
| 20      | 3,5                                | 3,9 | 4,2 | 5,3 | 4,6                                | 12,6 | 13,6 | 31,3 |
| 24      | 4,4                                | 5,0 | 6,2 | 7,0 | 14,6                               | 21,3 | 28,6 | 47,1 |
| 29      | 3,3                                | 3,6 | 4,0 | 4,9 | 2,2                                | 6,5  | 12,8 | 28,5 |



а



б

Рисунок 4.23 – Прочность образцов сульфоалюминатного цемента при изгибе (а) и при сжатии (б)

Таким образом, введение микродобавок при синтезе сульфоалюминатного клинкера не оказывает влияния на нормальную плотность сульфоалюминатного цемента, которая для всех исследованных образцов составила 45,0 %. Наибольшие показатели прочности в марочном возрасте (28 сут) продемонстрировал образец, содержащий 0,5 мас. % KCl и синтезированный при температуре 1350 °С в течение 60 мин, а наименьшие прочностные характеристики зафиксированы у состава, содержащего 1,5 мас. % NaNO<sub>3</sub> (температура обжига – 1350 °С в течение 60 мин). Полученные результаты подтверждают, что тип и концентрация микродобавки, а также параметры термической обработки клинкера оказывают существенное влияние на гидратационные процессы и механические свойства сульфоалюминатного цемента.

#### 4.5 Выводы

1. Установлено, что синтез сульфоалюминатных клинкеров из чистых компонентов CaO, Al(OH)<sub>3</sub> и CaSO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O 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<sub>3</sub>, CaHPO<sub>4</sub> и KCl, и NaNO<sub>3</sub>) в исходную шихту приводит к изменению скорости процессов минералообразования и может оказывать влияние на фазовый состав конечного продукта. Добавки KNO<sub>3</sub>, CaHPO<sub>4</sub>, KCl и NaNO<sub>3</sub> 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.

2. Введение добавки KCl в количестве от 0,5 до 5 мас. % в сырьевую смесь сульфоалюминатного клинкера приводит к реакции с сульфатами щелочей, такими как сульфат кальция, которые присутствуют в цементе.

Процесс взаимодействия сульфатов с микродобавками ведет к образованию новых соединений, что оказывает влияние на распределение и доступность ионов кальция в клинкере. При высоких температурах в клинкере сульфат кальция разлагается с образованием оксида кальция, что изменяет фазовый состав и влияет на свойства конечного продукта.

3. При введении в шихту  $\text{NaNO}_3$ , он может вступать в реакцию со свободным  $\text{CaO}$  с образованием нитрата кальция и оксида натрия. При этом при обжиге при температуре  $1300^\circ\text{C}$  клинкер с 0,5 мас. %  $\text{NaNO}_3$  содержит 3,9 мас. % несвязанного оксида кальция, что подтверждает влияние добавки на фазовый состав.

4. Введение  $\text{CaHPO}_4$  в сырьевую шихту способствует более интенсивному усвоению оксида кальция при температуре  $1350^\circ\text{C}$ . При содержании более 1,5 мас. %  $\text{CaHPO}_4$  в клинкерах наблюдается разложение сульфоалюмината кальция, что приводит к появлению несвязанной извести. Основной фазой всех синтезированных сульфоалюминатных клинкеров является сульфоалюминат кальция при небольшом содержании майенита.

5. Введение 1,5 мас. %  $\text{NaCl}$  и более приводит к образованию майенита и его хлорсодержащих аналогов, что сопровождается снижением количества сульфоалюмината кальция в клинкере. При увеличении концентрации  $\text{KNO}_3$  в клинкере уменьшается количество  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ , но майенит по-прежнему продолжает образовываться. Наименьшее содержание майенита и большее количество сульфоалюмината кальция образуется при концентрации  $\text{KNO}_3$  3,0 и 5,0 %. Добавление  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{KCl}$  в сырьевую смесь в пределах от 0,5 до 1,5 мас. % способствует увеличению количества САК и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$  а при концентрации от 1,5 до 3 мас. % - наблюдается снижение как САК, так и  $\text{C}_{12}\text{A}_7$ . При содержании 3 и 5 % добавки на рентгенограммах появляются дифракционные отражения сульфата кальция, а количество САК снижается на 25 %.

6. Нормальная густота для исследованных составов сульфоалюминатных цементов составила 45,0 %. Начало и конец схватывания изменялся от 25 до 80 мин (начало) и от 160 до 330 мин (конец). Присутствие

щелочей в сырьевой смеси оказывает значительное влияние на развитие прочности. Наибольшую прочность как на изгиб (7,0 МПа) так и на сжатие (47,1 МПа) в возрасте 28 сут показал состав, синтезированный при 1350 °С 60 мин и содержащий 0,5 мас. % KCl. Самую меньшую прочность как на изгиб (4,9 МПа), так и на сжатие (28,5 МПа) в возрасте 28 сут показал состав 5, содержащий 1,5 мас. % NaNO<sub>3</sub>, синтезированный при температуре 1350 °С 60 мин.

## **ГЛАВА 5 СВОЙСТВА СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТА С МИНЕРАЛЬНЫМИ ДОБАВКАМИ**

Использование дополнительных цементных материалов (SCMs) для замены цементного клинкера является экономичным и практичным методом сокращения выбросов  $\text{CO}_2$  и стимулирования использования экологически чистых цементных материалов [160]. В различных странах мира для модификации бетонов широко применяются специальные виды цемента и разнообразные неорганические добавки, обладающие в зависимости от своего минерального состава пуццолановой или гидравлической активностью. Исключительно высоким интересом по всему миру в области производства специализированных цементов пользуются добавки сульфоалюминатного клинкера или аналогичные вещества. Характеристики таких компонентов обусловлены их химическим составом, а также протеканием процессов гидратации и структурообразования с участием сульфоалюминатов и алюминатов кальция, их аналогов, а также их смесей с кольцевыми силикатами и гипсом.

По результатам разработки составов сульфоалюминатного клинкера на основе промышленных отходов вторичной переплавки алюминия на АО «Подольский-цемент» был выпущен сульфоалюминатный цемент. Далее исследовали влияния минеральных добавок — золы-уноса, доменного гранулированного шлака, известняка и метакеолина на свойства промышленного сульфоалюминатного цемента. Добавки вводили в количестве от 5 до 20 мас. % от массы сульфоалюминатного цемента.

### **5.1 Изучение свойств САЦ с добавкой золы-уноса**

Зола-уноса — это тонкодисперсный остаток сгорания топлива из его минеральных примесей, содержащийся в дымовом газе во взвешенном состоянии, представляет собой смесь аморфных оксидов алюминия, кремния, железа, магния, кальция, которые могут реагировать с гидроксидом кальция

$\text{Ca}(\text{OH})_2$  во время гидратации цемента. При добавлении 5-20 мас. % золы-уноса к сульфоалюминатному цементу происходит снижение водопотребности цемента с 62,5 до 52,5–46,5 % (таблица 5.1).

Таблица 5.1 – Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавкой золы-уноса

| Состав              | Содержание золы-уноса, мас % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|---------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|                     |                              |                       | начало                 | окончание |
| САЦ                 | 0                            | 62,5                  | 25                     | 40        |
| САЦ+ зола-унос      | 5                            | 52,5                  | 10                     | 30        |
| САЦ+ зола-унос      | 10                           | 50,0                  | 14                     | 23        |
| САЦ+ зола-унос      | 15                           | 47,5                  | 14                     | 29        |
| САЦ+ зола-унос      | 20                           | 46,5                  | 18                     | 33        |
| САЦ+ВК 0,1%         | 0                            | 50,0                  | 26                     | 42        |
| САЦ+ВК 0,2%         | 0                            | 47,0                  | 28                     | 47        |
| САЦ+ВК 0,3%         | 0                            | 41,5                  | 40                     | 65        |
| САЦ+ ВК 0,2% + зола | 5                            | 46,0                  | 28                     | 45        |
| САЦ+ ВК 0,2% + зола | 10                           | 45,0                  | 28                     | 50        |
| САЦ+ ВК 0,2% + зола | 15                           | 44,0                  | 28                     | 58        |
| САЦ+ ВК 0,2% + зола | 20                           | 43,0                  | 28                     | 64        |

При этом сроки схватывания короткие – у САЦ без добавок – начало 25 мин, окончание – 40 мин. При введении золы-уноса начало схватывания составляет 18 мин не зависимо от содержания добавки, а конец увеличивается до 33 мин. Для удлинения сроков схватывания САЦ была использована добавка винной кислоты ST-1. На начальном этапе винная кислота добавлялась в количестве от 0,1 % до 0,3 %. При увеличении концентрации винной кислоты с 0,1 % до 0,3 % водопотребность цемента снижалась до 28%. Начало схватывания САЦ увеличивалось с 26 до 40 мин, а конец схватывания – с 42 до 65 мин (таблица 5.1). Однако чрезмерное замедление схватывания (особенно при содержании 0,3 %) может отрицательно сказываться на



эксплуатационных характеристиках материала, таких как ранняя прочность, технологичность и время распалубки.

Таким образом, 0,2 мас. % винной кислоты обеспечивает требуемые реологические и временные характеристики цементного состава и является оптимальной с точки зрения технологичности и прочностных показателей.

При проведении испытаний было решено, что содержание добавки в количестве 0,2 % от массы цемента, является оптимальным и будет применяться при испытаниях. При добавлении 0,2 мас. % винной кислоты, водопотребность цемента с добавкой золы-унос уменьшается с 46,5 до 43,0 % (см. таблицу 5.1), начало схватывания практически не меняется – составляет 28 мин. При этом конец схватывания увеличивается с 45 мин до 64 мин.

Прочность затвердевшего цементного камня САЦ с добавлением золы-уноса в возрасте 1, 3, 7 и 28 сут представлена на рисунке 5.1. Полученные результаты свидетельствуют о высокой корреляции показателей прочности с нормальной плотностью цементного теста. При введении 5 мас. % золы-уноса наблюдается умеренное повышение прочности на изгиб и незначительный прирост прочности на сжатие. Это связано с частичным участием золы-уноса в пуццолановых реакциях и уплотнением структуры цементного камня за счёт улучшения гранулометрического состава. Наибольшие показатели прочности достигаются при введении концентрации 10 мас. % золы - уноса, где прочность на сжатие достигает 70,3 МПа, а прочность на изгиб – 8,9 МПа [223]<sup>10</sup>. 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 (рисунок 5.2), что обеспечивает уплотнение микроструктуры и повышение

---

<sup>10</sup> Мин Хеин Хтет. Композиционное вяжущее на основе сульфoалюминатного цемента/ Мин Хеин Хтет, Е. Н. Потапова/ В сб. Инновационные технологии производства стекла, керамики и вяжущих материалов. Ташкент. 2024. С 50 -51.

долгосрочной прочности. Составы, содержащие 20 мас. % золы-уноса, показали снижение прочности на сжатие на 28 сут до 44,8 МПа. Это обусловлено тем, что избыточное количество золы-уноса снижает содержание активных фаз в системе и не компенсируется достаточной пуццолановой активностью в условиях гидратации САЦ.

При увеличении содержания золы-уноса в присутствии винной кислоты (0,2 мас. %) прочность на сжатие уменьшается с 53,7 МПа до 35,0 МПа (рисунок 5.1). Снижение прочности на сжатие при совместном введении золы-уноса и винной кислоты объясняется снижением активности системы на

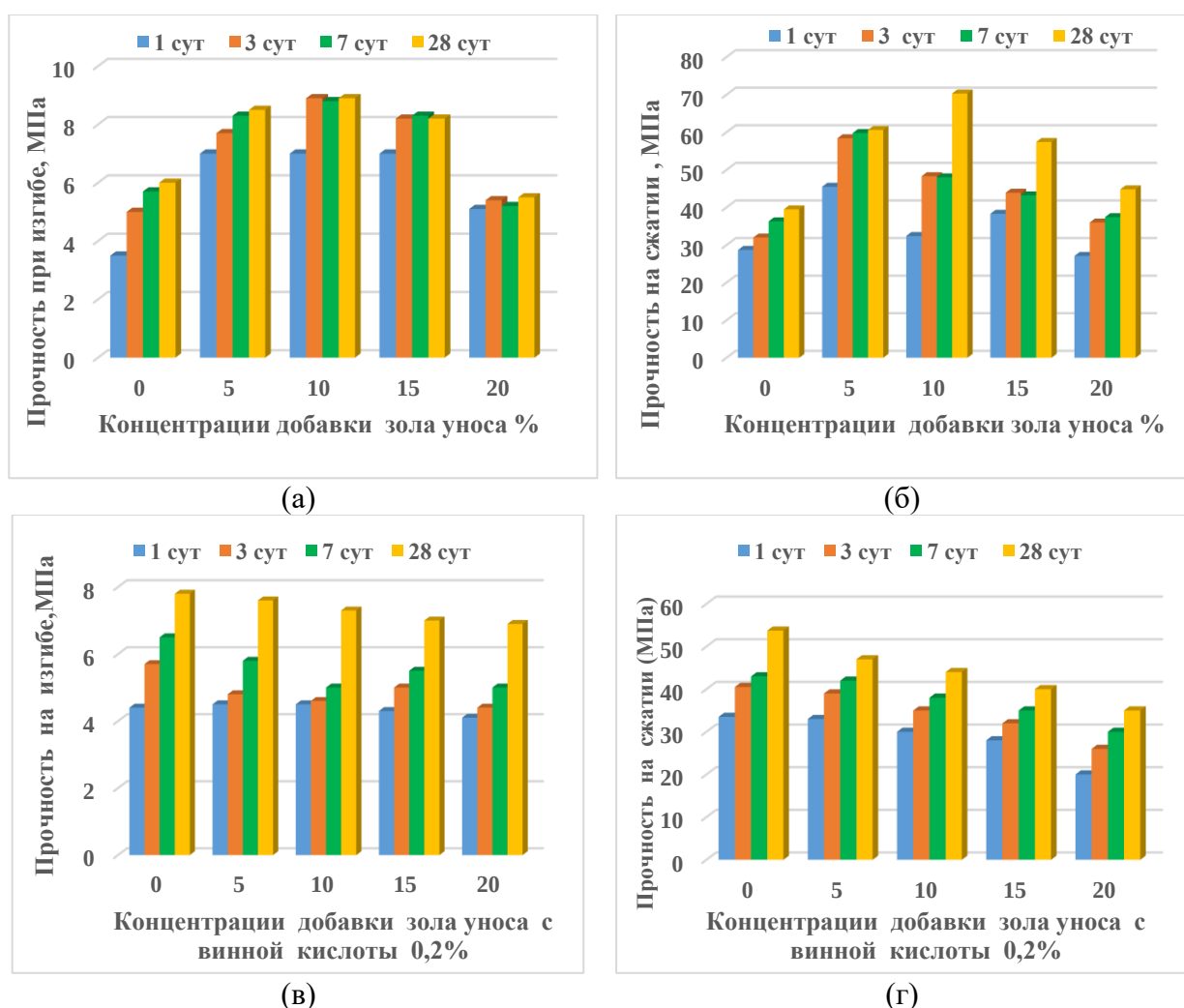


Рисунок 5.1 – Прочность образцов без винной кислоты (а, б) и с винной кислотой (в, г) при изгибе (а, в) и сжатии (б, г)

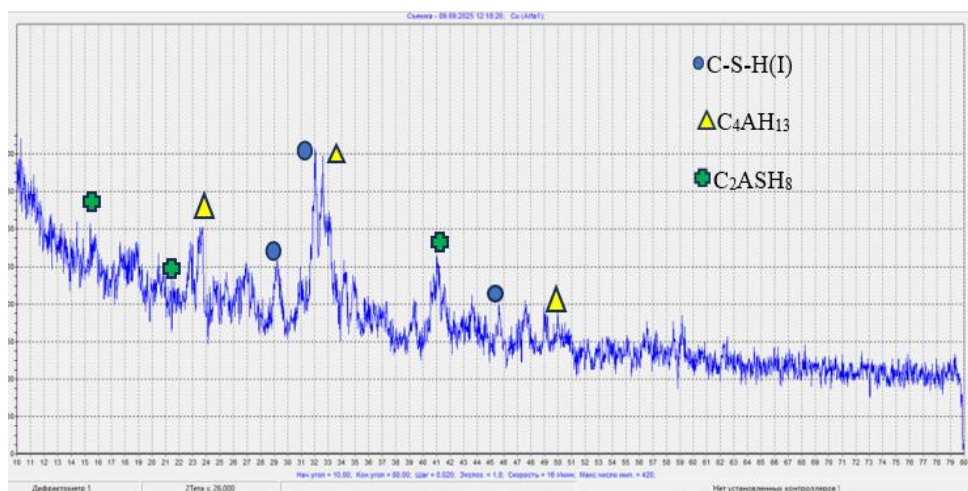


Рисунок 5.2 – Рентгенограммы гидратированных фаз цемента на основе САЦ с добавкой 10 % золы-уноса после 28 сут твердения

ранних стадиях, разбавлением цементной матрицы, а также накоплением инертных частиц, не участвующих в полноценном формировании прочностной структуры в критические сроки твердения.

При увеличении содержания золы-уноса прочность на сжатие возрастает до максимального значения при 10 % добавки (70,3 МПа), после чего начинает снижаться. Это объясняется балансом между уплотнением структуры и пуццолановыми реакциями на ранних стадиях. В концентрации 10 % зола-унос эффективно участвует в формировании дополнительного С-С-Н, снижает пористость и повышает плотность, способствуя улучшению прочности (таблица 5.2, рисунок 5.3). Однако при 15–20 % наблюдается снижение плотности и рост пористости, что приводит к разуплотнению структуры. Дополнительная зола не успевает полностью прореагировать и работает как пассивный наполнитель, ослабляя механические свойства материала.

Таблица 5.2 – Пористость и плотность цементного камня

| Составы                   | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> | П <sub>общ</sub> , % | П <sub>откр</sub> , % | П <sub>закр</sub> , % |
|---------------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| САЦ                       | 2,76                       | 1,73                         | 37,5                 | 14,5                  | 23,0                  |
| 95 % САЦ +5 % зола - унос | 2,69                       | 1,76                         | 34,6                 | 20,8                  | 13,8                  |
| 90 % САЦ +10 % зола -унос | 2,68                       | 1,74                         | 35,1                 | 21,0                  | 14,1                  |
| 85 % САЦ +15 % зола -унос | 2,63                       | 1,75                         | 33,5                 | 19,0                  | 14,5                  |
| 80 % САЦ +20 % зола -унос | 2,64                       | 1,70                         | 35,7                 | 24,0                  | 11,7                  |

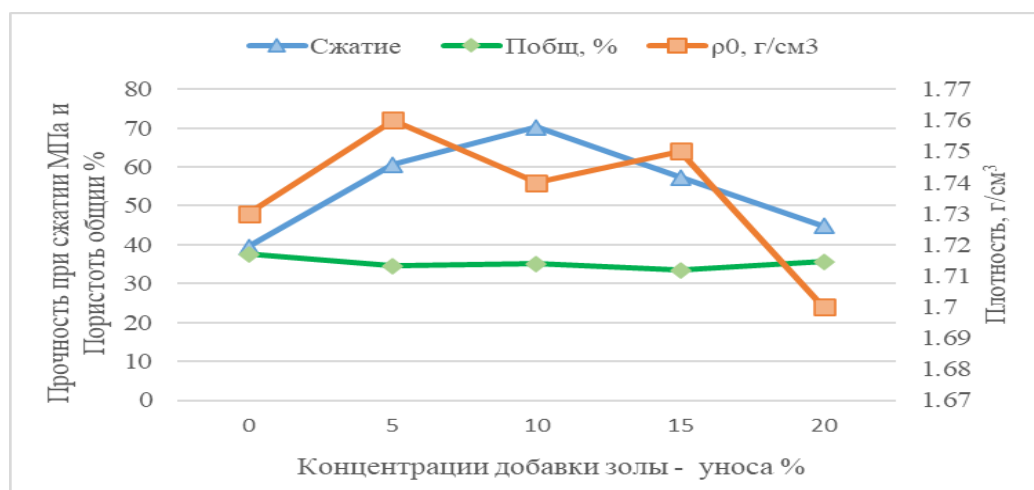


Рисунок 5.3 - Влияние содержания золы-уноса на прочностные и физико-механические характеристики цементов в возрасте 28 сут

Таким образом, существует оптимальный уровень замещения в 10 %, при котором достигается наибольшая прочность за счёт эффективного сочетания плотности, гидратации и реакционной способности золы.

## 5.2 Изучение свойств САЦ с добавкой известняка

Добавление к сульфоалюминатному цементу известняка  $\text{CaCO}_3$  приводит к уменьшению значений нормальной густоты с 62,5 до 51,0–45,5 % (таблица 5.3). Наименьший показатель водопотребности 45,5 % был зафиксирован у состава с содержанием известняка 20 %.

При введении известняка сроки схватывания составили – начало – 19-23 мин, окончание – 34-36 мин. Для удлинения сроков схватывания САК была использована добавка винной кислоты ST-1. Как и в случае с добавкой золы-уноса содержание винной кислоты для всех составов составило 0,2 мас. %.

При добавлении винной кислоты в состав САЦ с содержанием известняка 5 мас. %, водопотребность незначительно повышается до 50,0 %, а затем, при большем количестве известняка, уменьшается до 45,0 %. Конец схватывания возрастает с 48 до 68 мин.

Таблица 5.3 – Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавкой известняка

| Составы                  | Содержание известняка, мас. % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|                          |                               |                       | начало                 | окончание |
| САЦ                      | 0                             | 62,5                  | 25                     | 40        |
| САЦ+ известняк           | 5                             | 51,0                  | 23                     | 36        |
| САЦ+ известняк           | 10                            | 48,0                  | 22                     | 37        |
| САЦ+ известняк           | 15                            | 46,5                  | 20                     | 34        |
| САЦ+ известняк           | 20                            | 45,5                  | 19                     | 36        |
| САЦ+ВК 0,2%              | 0                             | 47,0                  | 28                     | 47        |
| САЦ+ ВК 0,2% +известняк  | 5                             | 50,0                  | 28                     | 48        |
| САЦ+ ВК 0,2% + известняк | 10                            | 49,0                  | 28                     | 58        |
| САЦ+ ВК 0,2% + известняк | 15                            | 47,0                  | 28                     | 63        |
| САЦ+ ВК 0,2% + известняк | 20                            | 45,0                  | 29                     | 68        |

Прочность затвердевшего цементного камня САЦ с добавкой известняка в возрасте 1, 3, 7 и 28 сут представлена на рисунке 5.4. Наибольшей прочностью при сжатии в возрасте 28 сут 58 МПа характеризуется цемент с содержанием 5 % известняка. Это связано с тем, что 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 эттрингит, что приводит к увеличению прочности при сжатии (рисунок 5.5). Однако составы, содержащие 10-20 % известняка, имеют прочность 48 МПа, что выше прочности САЦ без добавок.

При увеличении содержания известняка в присутствии винной кислоты (0,2 мас. %) прочность на сжатие уменьшается с 53,7 МПа до 35,1 МПа (рисунок 5.4). Гидратация САЦ в присутствии 0,2 % винной кислоты и известняка протекает замедленно и неполно, из-за чего нарушается

образование прочной микроструктуры. В результате снижается прочность на сжатие и увеличивается пористость цементного камня.

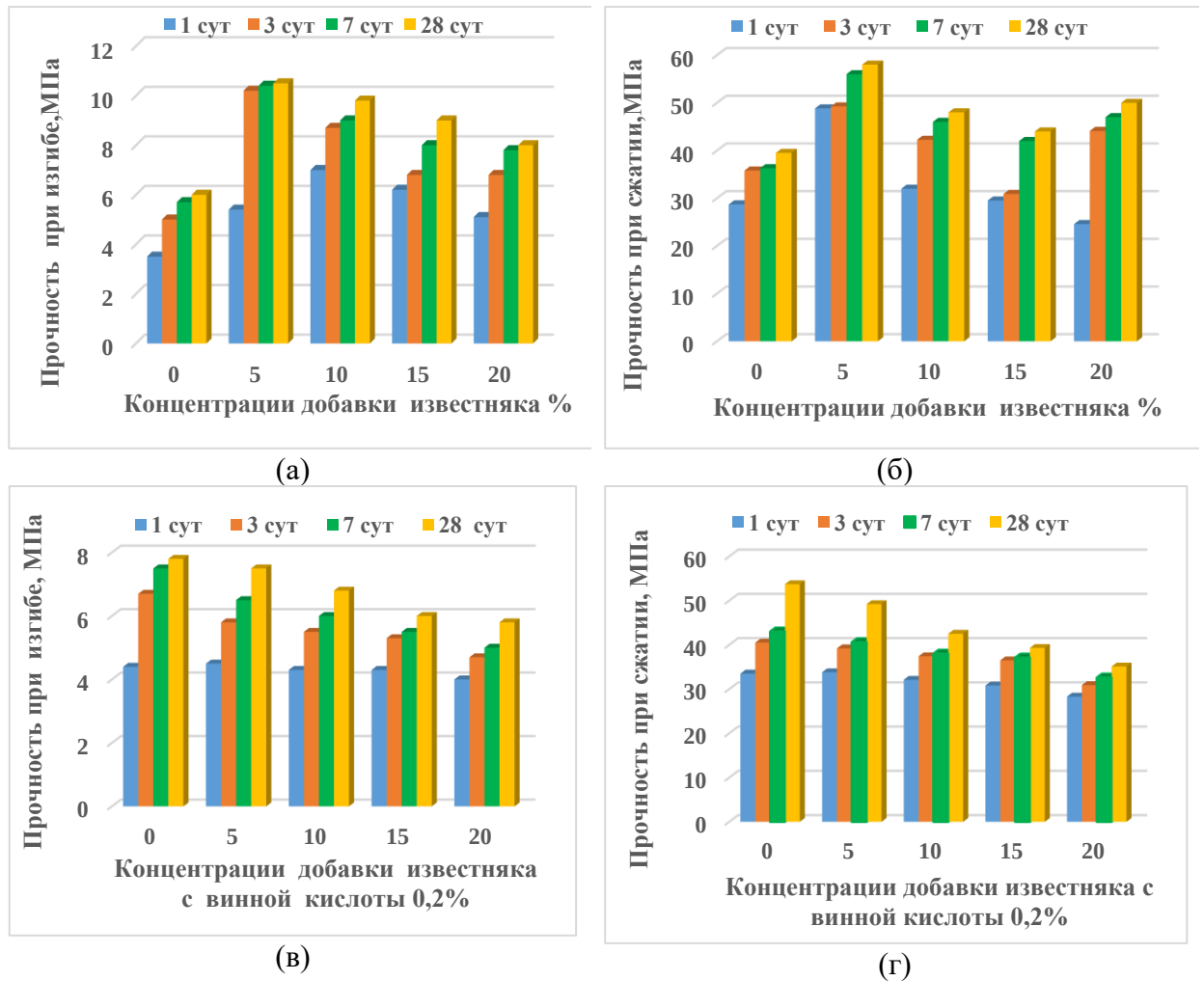


Рисунок 5.4 – Прочность образцов без винной кислоты (а, б) и с винной кислотой (в, г) при изгибе (а, в) и сжатии (б, г)

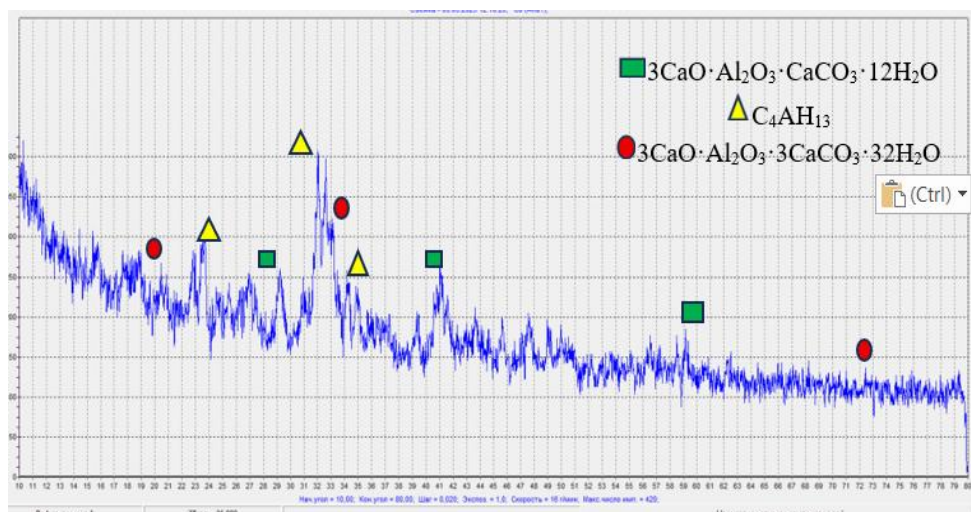


Рисунок 5.5 – Рентгенограммы гидратированных фаз цемента на основе САЦ с добавкой 5% известняка, после 28 сут твердения



Добавление известняка в САЦ демонстрирует сложное сочетание эффектов уплотнения, разбавления и изменения пористой структуры. Это указывает на выраженный эффект наполнителя: мелкодисперсный известняк способствует более плотной упаковке частиц, снижая поверхностные поры и создавая прочную матрицу. При увеличении количества известняка до 20% плотность снижается с 2,76 г/см<sup>3</sup> до 2,52 г/см<sup>3</sup>. Это может быть связано с более низкой плотностью самого известняка и его слабым участием в реакциях гидратации. С увеличением доли известняка от 0 до 20 % открытая пористость возрастает с 14,5 % до 24,7 % (таблица 5.4)

Таблица 5.4 – Пористость и плотность цементного камня

| Составы                  | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_0$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $P_{\text{общ}}$ ,<br>% | $P_{\text{откр}}$ ,<br>% | $P_{\text{закр}}$ ,<br>% |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| САЦ                      | 2,76                          | 1,73                            | 37,5                    | 14,5                     | 23,0                     |
| 95 % САЦ +5 % известняк  | 2,80                          | 1,73                            | 37,2                    | 19,3                     | 17,9                     |
| 90 % САЦ +10 % известняк | 2,76                          | 1,80                            | 40,4                    | 8,1                      | 32,3                     |
| 85 % САЦ +15 % известняк | 2,75                          | 1,70                            | 38,5                    | 20,0                     | 17,9                     |
| 80 % САЦ +20 % известняк | 2,52                          | 1.68                            | 33,3                    | 24,7                     | 8,4                      |

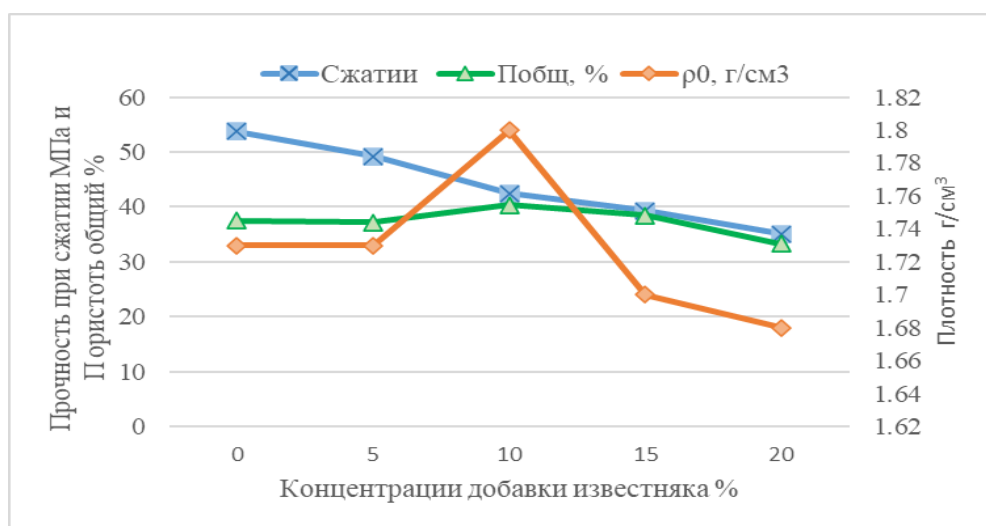


Рисунок 5.6 - Влияние содержания известняка на прочностные и физико-механические характеристики цементов в возрасте 28 сут

Однако при 5 % добавки достигается максимальная прочность (58 МПа). Это объясняется достижением оптимального баланса между количеством инертного наполнителя и активного вяжущего: введение известняка

способствует уплотнению структуры цементного камня, в то время как содержание САЦ остаётся достаточным для интенсивного протекания гидратационных процессов с образованием этtringита и гидроалюмината кальция (рисунок 5.6).

Таким образом, оптимальной является концентрации 5 %, при которой достигается максимальная прочность за счёт синергии между плотной структурой и достаточным количеством активных гидратирующихся фаз.

### **5.3 Изучение свойств САЦ с добавкой доменного гранулированного шлака**

Доменный гранулированный шлак (ДГШ) в основном состоит из кремнезема ( $\text{SiO}_2$ ), оксида алюминия ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и извести ( $\text{CaO}$ ), а также других второстепенных компонентов, таких как магнезия ( $\text{MgO}$ ) и оксид железа ( $\text{FeO}$ ). При добавлении ДГШ к САЦ значения нормальной густоты снижаются с 62,5 до 49,0 – 43,0 %. При добавлении 0,2 % винной кислоты для состава с содержанием ДГШ 5 %, водопотребность повышается с 47,0 до 48,0%, а затем при большем содержании шлака начинает уменьшаться до с 46,0 – 44,0 % (таблица 5.5).

Шлак реагирует с гидроксидом кальция медленнее, что приводит к более постепенному увеличению прочности и продлению сроки схватывания. Прочность затвердевшего цементного камня САЦ с добавками доменного гранулированного шлака сильно зависит от введения добавки винной кислоты. Без добавки винной кислоты прочность, как при изгибе, так и при сжатии, возрастает с увеличением добавки ДГШ. Наибольшей прочностью при изгибе 14,8 МПа и при сжатии 68 МПа характеризуется состав с 20 мас. % ДГШ (рисунок 5.7). Это связано тем, что введение доменного гранулированного шлака в состав САЦ приводит к медленному взаимодействию растворённых кремнезёма и алюминия с ионами кальция, что обуславливает образование низкоосновных гидросиликатов кальция (C-S-H) и гидроалюмосиликатов

кальция (C-A-S-H) (рисунок 5.8). Это способствует повышению сроков схватывания и более постепенному увеличению прочности и времени.

Таблица 5.5 – Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавкой доменного гранулированного шлака

| Состав             | Содержание<br>ДГШ, % | Нормальная<br>густота, % | Сроки схватывания,<br>мин |           |
|--------------------|----------------------|--------------------------|---------------------------|-----------|
|                    |                      |                          | начало                    | окончание |
| САЦ                | 0                    | 62,5                     | 25                        | 40        |
| САЦ + ДГШ          | 5                    | 49,0                     | 22                        | 40        |
| САЦ + ДГШ          | 10                   | 47,0                     | 24                        | 43        |
| САЦ + ДГШ          | 15                   | 45,0                     | 16                        | 40        |
| САЦ + ДГШ          | 20                   | 43,0                     | 25                        | 41        |
| САЦ+ВК 0,2%        | 0                    | 47,0                     | 28                        | 47        |
| САЦ+ВК 0,2 % +ДГШ  | 5                    | 48,0                     | 25                        | 35        |
| САЦ+ ВК 0,2 % +ДГШ | 10                   | 46,0                     | 28                        | 40        |
| САЦ+ ВК 0,2 % +ДГШ | 15                   | 45,0                     | 29                        | 45        |
| САЦ+ ВК 0,2 % +ДГШ | 20                   | 44,0                     | 29                        | 48        |

А в присутствии 0,2 % винной кислоты с повышением содержания шлака прочности падают.

Прочность сульфоалюминатного цемента уменьшается при введении концентрации в количестве (5-20 %) доменных гранулированных шлаков с винной кислоты из-за отрицательного влияния на процессы полимеризации. Увеличение концентрации шлаков с винной кислоты приводит к образованию большего количества пор в структуре цемента, что приводит к снижению его прочности и ухудшению качества. Это объясняется как снижением степени гидратации, так и образованием менее стабильной микроструктуры, в которой преобладают гелеобразные и рыхлые продукты.

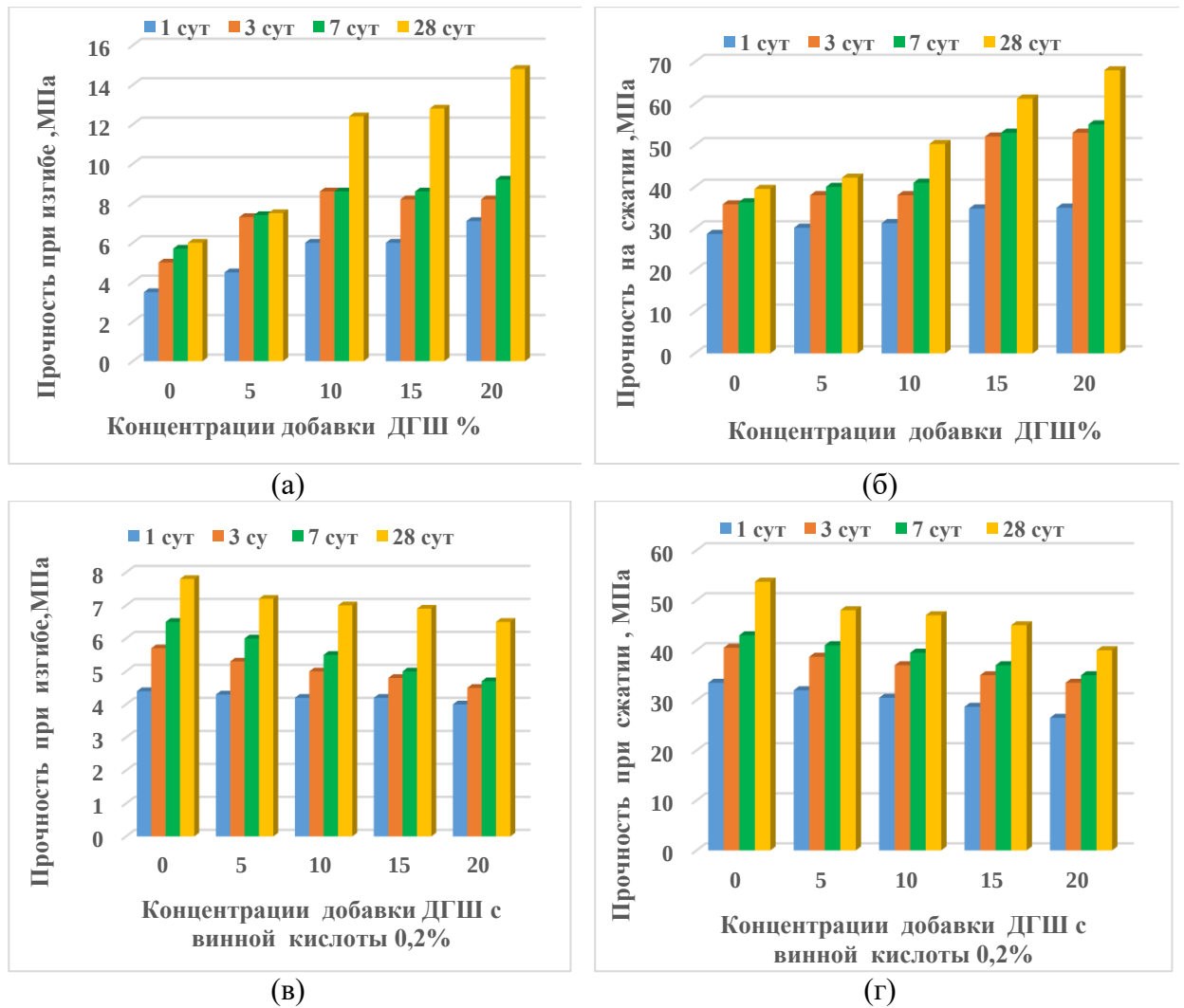


Рисунок 5.7 – Прочность образцов без винной кислоты (а, б) и с винной кислотой (в, г) при изгибе (а, в) и сжатии (б, г)

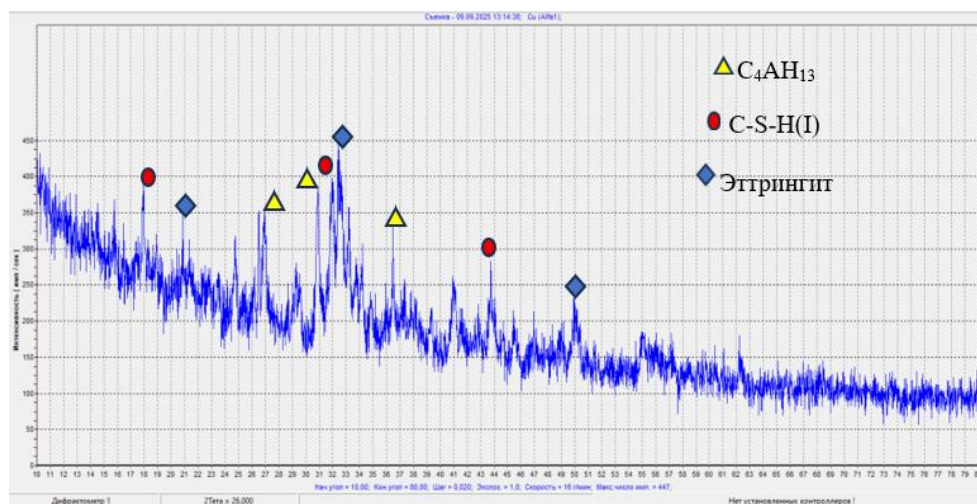


Рисунок 5.8 – Рентгенограммы гидратированных фаз цемента на основе САЦ с добавкой 20% ДГШ, после 28 сут твердения

С увеличением содержания ДГШ от 0 до 20 % наблюдается тенденция к росту истинной плотности, которая достигает максимального значения 2,87 г/см<sup>3</sup> при 20% добавки. При увеличении концентрации шлака от 5 % до 20 % значение открытой пористости возрастает с 5,5 % до 26,7 %, что свидетельствует о формировании более проницаемой структуры. Это может быть связано с снижением активности системы на ранних стадиях из-за замещения части САЦ инертным или латентно активным компонентом.

Наилучшие показатели прочности достигаются при 15–20 % шлака, где прочность на сжатие составляет 68 МПа, несмотря на высокий уровень открытой пористости (до 26,7 %) (таблица 5.6) и (рисунок 5.9).

Таблица 5.6 – Пористость и плотность цементного камня

| Составы            | $\rho$ , г/см <sup>3</sup> | $\rho_0$ , г/см <sup>3</sup> | $P_{\text{общ}}$ , % | $P_{\text{откр}}$ , % | $P_{\text{закр}}$ , % |
|--------------------|----------------------------|------------------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|
| САЦ                | 2,76                       | 1,73                         | 37,5                 | 14,5                  | 23,0                  |
| 95 % САЦ +5 % ДГШ  | 2,71                       | 1,70                         | 37,3                 | 5,50                  | 31,8                  |
| 90 % САЦ +10 % ДГШ | 2,77                       | 1,73                         | 37,6                 | 15,3                  | 22,3                  |
| 85 % САЦ +15 % ДГШ | 2,77                       | 1,72                         | 37,9                 | 19,2                  | 18,7                  |
| 80 % САЦ +20 % ДГШ | 2,87                       | 1,79                         | 37,6                 | 26,7                  | 11,0                  |

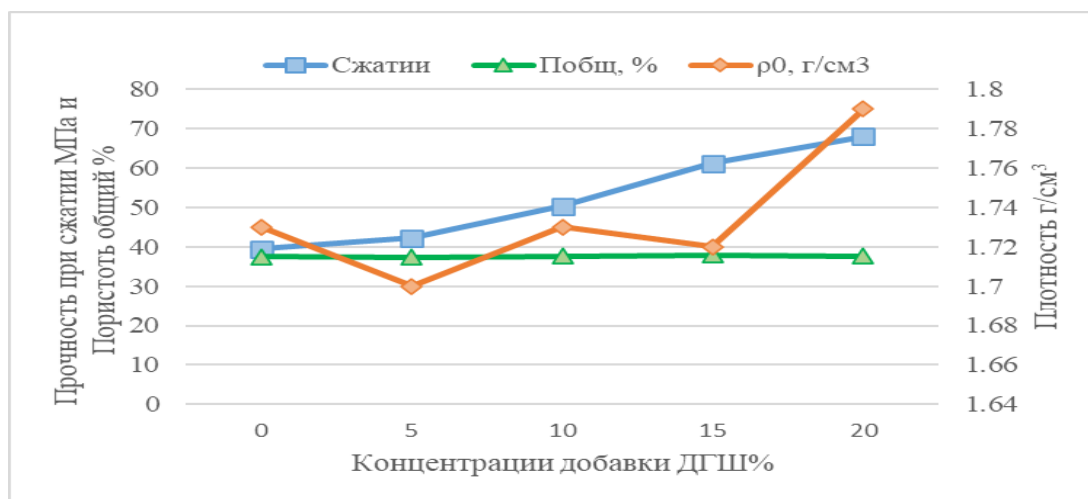


Рисунок 5.9 - Влияние содержания доменного гранулированного шлака на прочностные и физико-механические характеристики цементов в возрасте 28 сут

Это объясняется тем, что шлак обладает латентной гидравлической активностью: он медленно реагирует с продуктами гидратации САЦ, образуя дополнительный С-S-H, уплотняющий структуру. При этом достигается

высокая объемная плотность ( $1,79 \text{ г/см}^3$ ), способствующая сопротивлению механическим нагрузкам.

Таким образом, оптимальная дозировка шлака составляет 15–20 %, при которой обеспечивается баланс между латентной гидратацией, плотной структурой и достаточным содержанием активных компонентов САЦ [224]<sup>11</sup>.

#### 5.4 Изучение свойств САЦ с добавкой метакАОлина

При определении нормальной густоты с составов сульфОалюминатного цемента с добавкой метакАОлина, было установлено, что добавление метакАОлина, обладающего высокой дисперсностью, приводит к увеличению водопотребности (таблица 5.7).

Таблица 5.7 – Нормальная густота и сроки схватывания цементного теста с добавкой метакАОлина

| Состав                   | Содержание метакАОлин, мас % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|                          |                              |                       | начало                 | окончание |
| САЦ                      | 0                            | 62,5                  | 25                     | 40        |
| САЦ+ метакАОлин          | 5                            | 33,5                  | 27                     | 41        |
| САЦ+ метакАОлин          | 10                           | 42,0                  | 29                     | 45        |
| САЦ+ метакАОлин          | 15                           | 44,5                  | 29                     | 48        |
| САЦ+ метакАОлин          | 20                           | 47,0                  | 29                     | 48        |
| САЦ+ВК 0,2%              | -                            | 47,0                  | 28                     | 47        |
| САЦ+ ВК 0,2% +метакАОлин | 5                            | 47,0                  | 29                     | 45        |
| САЦ+ ВК 0,2% +метакАОлин | 10                           | 48,5                  | 29                     | 46        |
| САЦ+ ВК 0,2% +метакАОлин | 15                           | 50,0                  | 29                     | 47        |
| САЦ+ ВК 0,2% +метакАОлин | 20                           | 53,5                  | 29                     | 49        |

При добавлении 5 мас. % метакАОлина нормальная густота цементного теста снижается с 62,5 до 58,0 %. Однако затем, с ростом содержания добавки водопотребность не сокращается, а, наоборот, увеличивается до 61,0 %.

<sup>11</sup> 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](https://tsilicates.ru/2023_tts4)



Повышение значений НГ ведет к некоторому замедлению сроков схватывания – начало схватывания повышается с 1 до 5 мин, а конец – с 3 до 13 мин.

Добавление 0,2 % винной кислоты приводит к некоторому снижению значений НГ, но тенденция все равно сохраняется – с ростом содержания метакеолина в составе водопотребность увеличивается. И это негативно отражается на прочностных показателях цементного камня (рисунок 5.10).

Если бездобавочный состав характеризовался прочностью при сжатии на 28 сут 39,5 МПа, то при введении 5 мас. % метакеолина прочность возрастает до 53 МПа, а при изгибе повышается с 6,0 до 10,5 МПа. Это объясняется тем, что метакеолин может вступать в реакцию с имеющимся  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образовавшимся при гидратации белитовой фазы цемента, что приводит к образованию дополнительных продуктов гидратации – гидроалюминатов и гидросиликатов кальция (рисунок 5.11). Помимо этого, мелкодисперсный метакеолин уплотняет твердеющую систему, что способствует повышению ее прочности.

При добавлении 10 мас. % метакеолина прочность несколько снижается – при изгибе до 8,1 МПа, а при сжатии – до 46,2 МПа, что сопоставимо с прочностью бездобавочного цемента.

При увеличении содержания метакеолина в присутствии винной кислоты (0,2 мас. %) прочность на сжатие уменьшается с 53,7 МПа до 18,86 МПа (рисунок 5.10). Совместное введение метакеолина и винной кислоты (0,2 %) замедляет как гидратацию САЦ, так и развитие пуццолановых реакций, особенно на ранних стадиях твердения, что негативно влияет на формирование прочной микроструктуры. Снижение эффективности метакеолина в присутствии винной кислоты объясняется задержкой появления свободного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , необходимого для запуска пуццолановой активности, что требует оптимизации состава и режима твердения.

Введение метакеолина на ранних стадиях твердения приводит к снижению прочностных характеристик, что обусловлено увеличением водоцементного отношения в системе. Для компенсации этого эффекта при

использовании метакеолина необходимо применять пластифицирующие добавки, снижающие водопотребность вяжущего и способствующие повышению прочностных свойств материала. Применение таких добавок позволяет нивелировать негативное влияние метакеолина на начальные прочностные показатели за счёт уменьшения пористости и более плотного структурообразования. Реализация пуццолановой активности метакеолина при сохранении прочностных и эксплуатационных характеристик становится возможной только при эффективной коррекции водоцементного соотношения с помощью химических модификаторов.

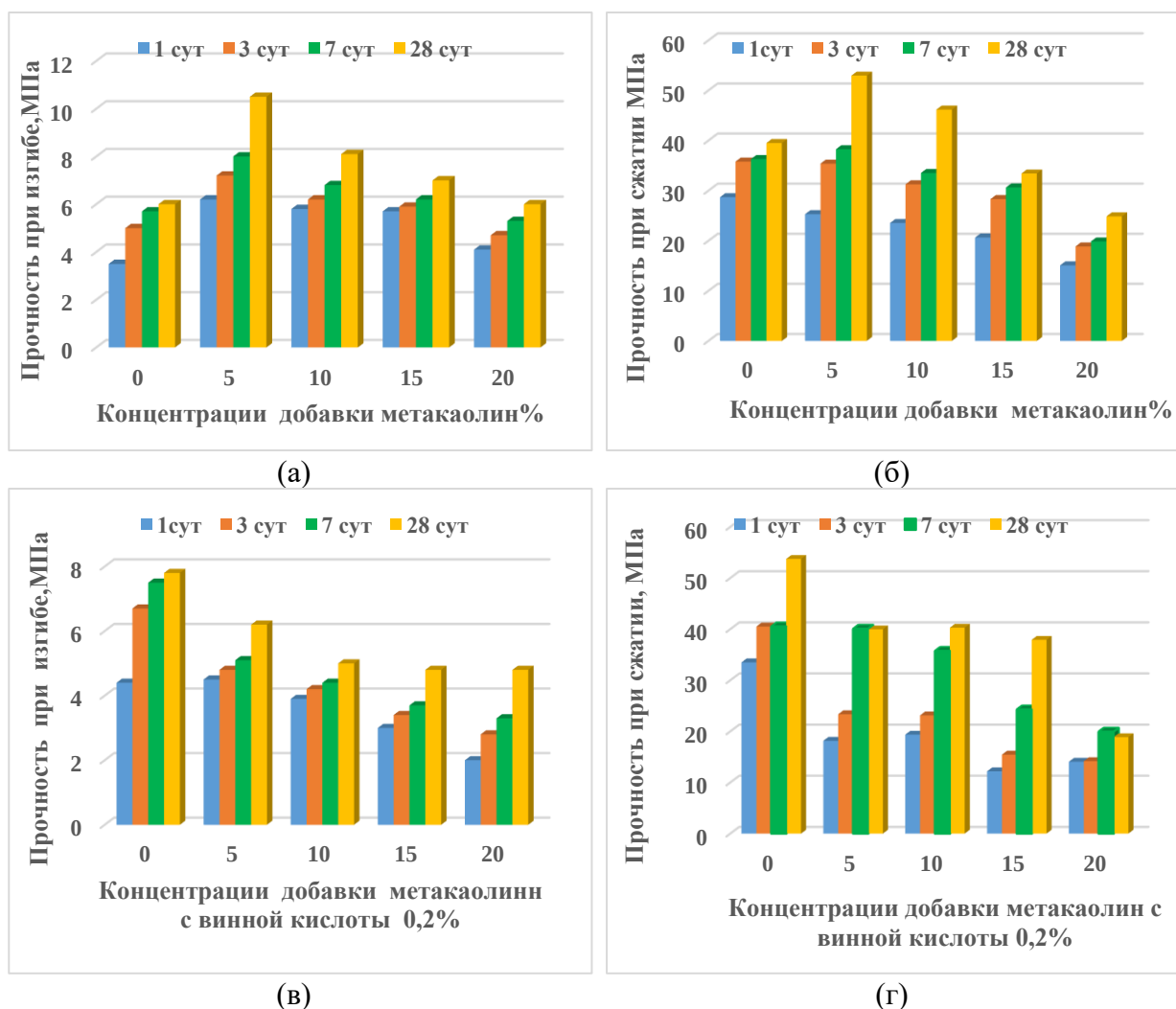


Рисунок 5.10 – Прочность образцов без винной кислоты (а, б) и с винной кислотой (в, г) при изгибе (а, в) и сжатии (б, г)

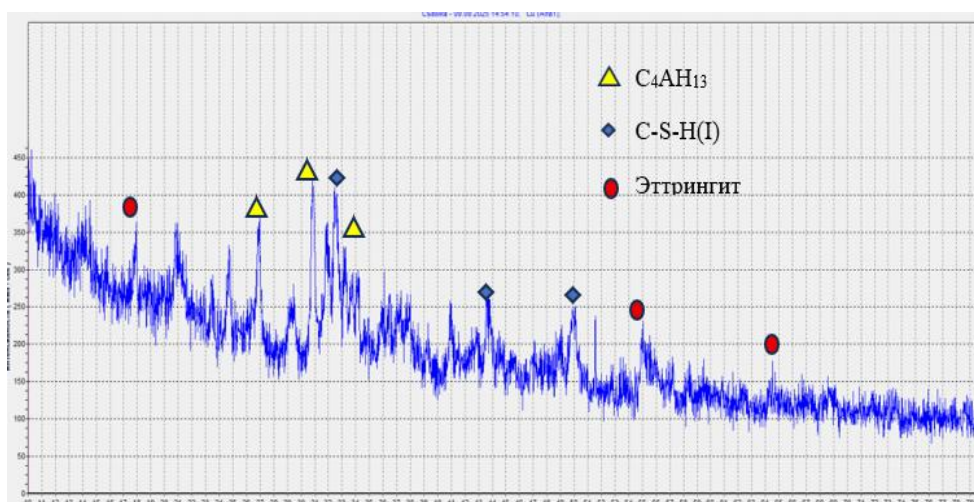


Рисунок 5.11 – Рентгенограммы гидратированных фаз цемента на основе САЦ с добавкой 5% метакАОлина, после 28 сут твердения

Добавление метакАОлина оказывает сложное и нелинейное влияние на прочность и микроструктуру САЦ. При дозировке 5 % достигается наибольшая прочность (52,96 МПа), что объясняется пуццолановой активностью метакАОлина, способствующей дополнительному образованию С-S-Н, уплотнению структуры и снижению открытой пористости до умеренных значений (14,9 %). При этом сохраняется высокая объемная плотность (1,71 г/см<sup>3</sup>), что обеспечивает хорошую механическую целостность матрицы (таблица 5.8, рисунок 5.12).

Таблица – 5.8. Пористость и плотность цементного камня

| Составы                   | $\rho$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $\rho_0$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $P_{\text{общ}}$ ,<br>% | $P_{\text{откр}}$ ,<br>% | $P_{\text{закр}}$ ,<br>% |
|---------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------|--------------------------|--------------------------|
| САЦ                       | 2,76                          | 1,73                            | 37,5                    | 14,5                     | 23,0                     |
| 95 % САЦ +5 % метакАОлин  | 2,70                          | 1,71                            | 36,7                    | 14,9                     | 21,8                     |
| 90 % САЦ +10 % метакАОлин | 2,67                          | 1,68                            | 37,1                    | 4,0                      | 33,1                     |
| 85 % САЦ +15 % метакАОлин | 2,62                          | 1,58                            | 39,6                    | 10,4                     | 29,1                     |
| 80 % САЦ +20 % метакАОлин | 2,45                          | 1,56                            | 36,4                    | 24,5                     | 11,8                     |

Однако при увеличении дозировки до 10 % наблюдается парадоксальная картина: открытая пористость резко снижается до минимального значения 3,97 %, но прочность также падает до 46,18 МПа. Это связано с накоплением закрытых пор (33,11 %) и возможным образованием микропустот и неравномерных зон гидратации. Структура становится менее однородной, с

высоким водопоглощением и недостатком активного цементного вяжущего, что объясняет снижение прочности.

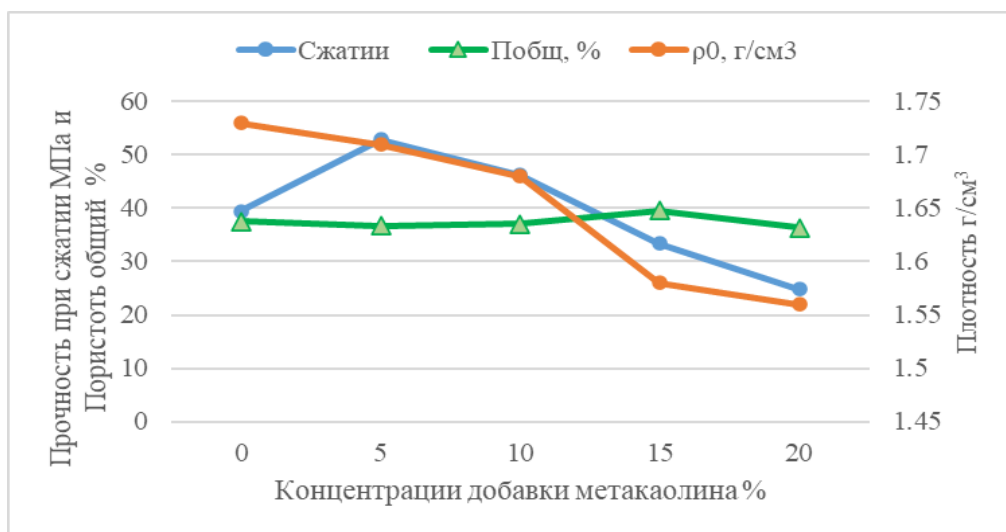


Рисунок 5.12 - Влияние содержания метакрилового порошка на прочностные и физико-механические характеристики цементов в возрасте 28 сут

Таким образом, оптимальная концентрации метакрилового порошка составляет 5 %, при которой достигается сбалансированное сочетание высокой прочности, плотной микроструктуры и эффективного взаимодействия фаз гидратации.

### 5.5 Исследование структуры цементного камня САЦ

Сульфоалюминатный цемент быстро гидратируется за счет наличия в составе большого количества сульфоалюмината кальция. И в 1 сут гидратации в структуре присутствует много мелких гексагональных пластинок размером 1,5-2 мкм (рисунок 5.13), которые можно отнести к  $CAH_{10}$ ,  $C_2AH_8$  или на  $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ .

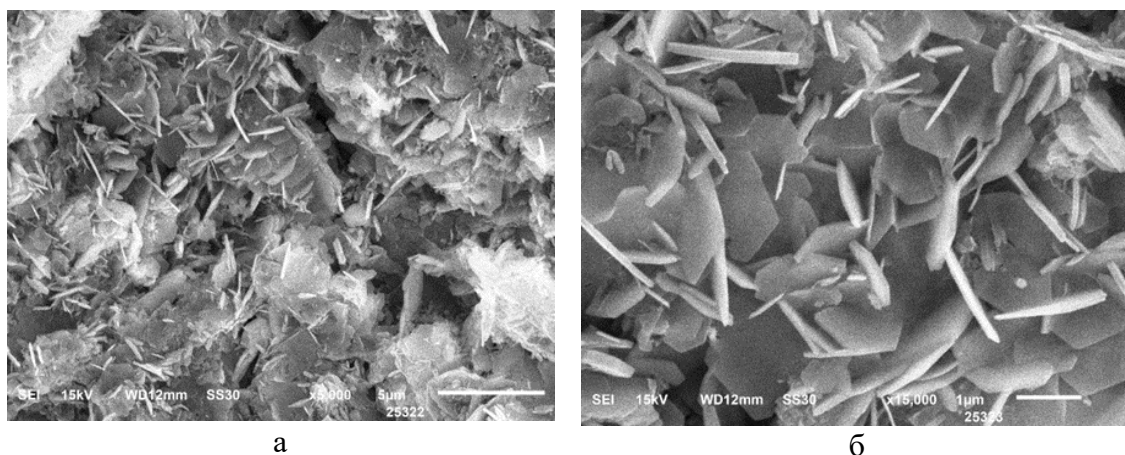


Рисунок 5.13 – Структура сульфоалюминатного цемента, твердеющего 1 сут.  
Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

На 7 сут гидратации сульфоалюминатного цемента кристаллы начинают срастаться, образуя плотную кристаллическую структуру из гидроалюминатов кальция и моногидросульфоалюмината кальция. Однако, как и прежде, не видно игольчатых кристаллов высокосульфатной формы гидросульфоалюмината кальция – этtringита. (рисунок 5.14).

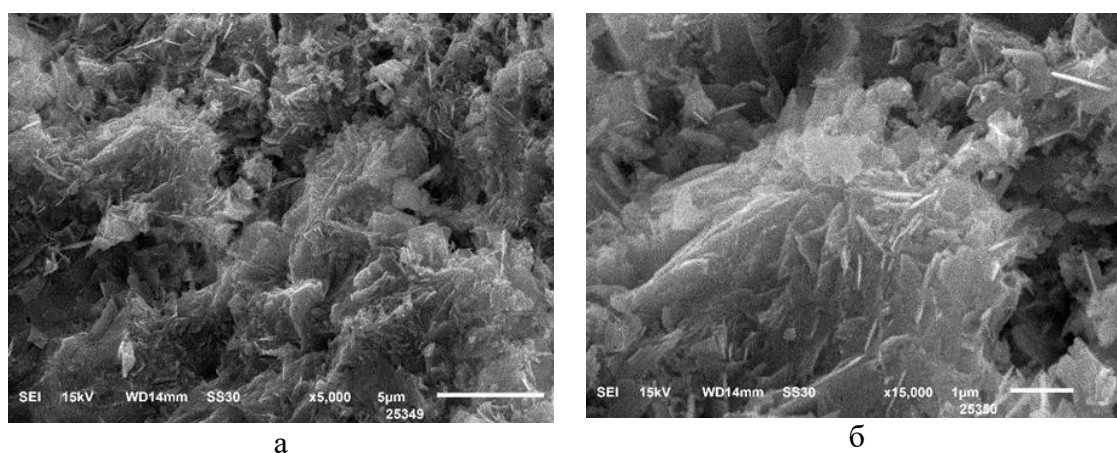


Рисунок 5.14– Структура сульфоалюминатного цемента, твердеющего 7 сут.  
Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

В присутствии  $\text{CaCO}_3$  структура немного меняется – появляются гексагональные пластинки-чешуйки с округлыми краями размером от 0,6 до 1,5 мкм (рисунок 5.15). Вероятно, начинают образовываться кристаллы четырехкальциевого монокарбонатного гидроалюмината  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .



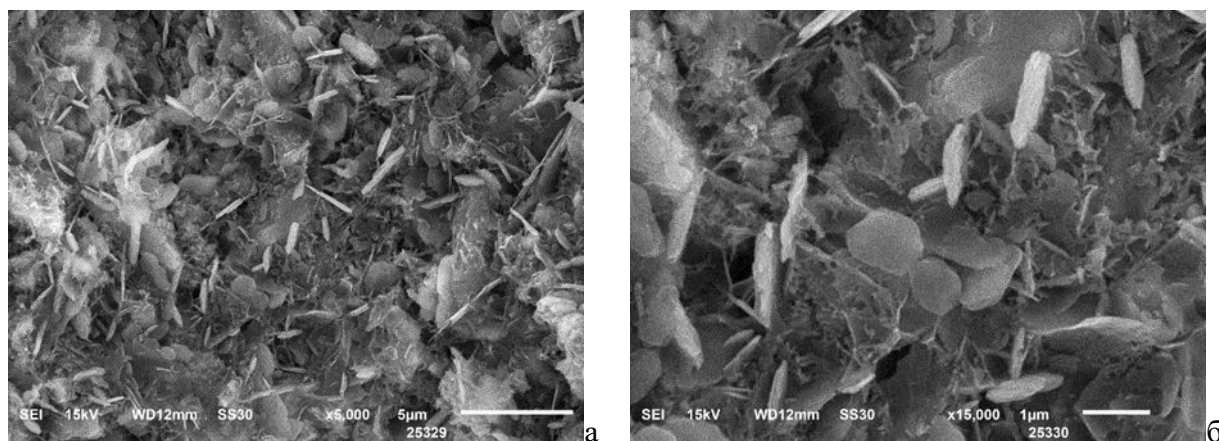


Рисунок 5.15 – Структура сульфоалюминатного цемента с добавкой 15 % известняка, твердевшего 1 сут. Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

На 7 сут количество мелких (2-4 мкм) и тонких (0,1 мкм) призматических кристаллов увеличивается, а размер гексагональных пластинок уменьшается до 1-1,5 мкм (рисунок 5.16).

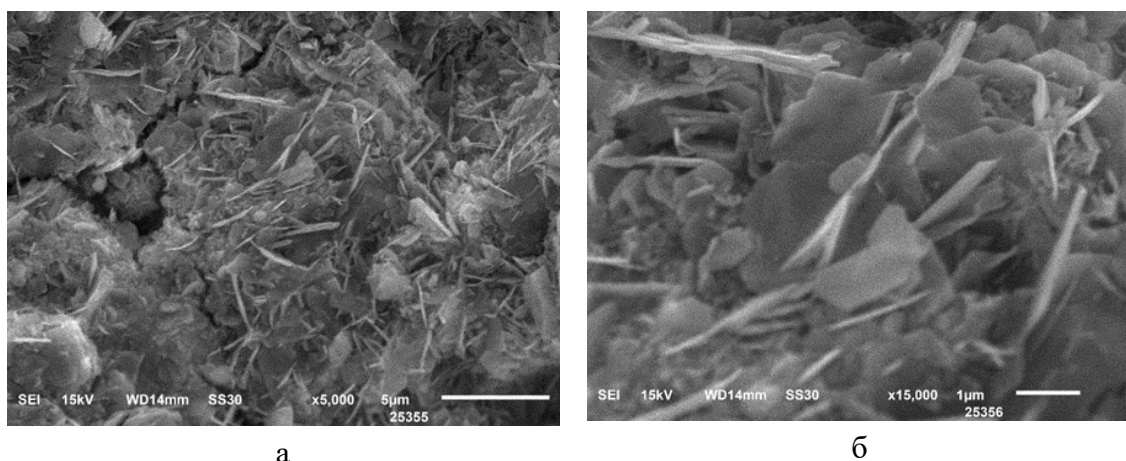


Рисунок 5.16 – Структура сульфоалюминатного цемента с добавкой 15% известняка, твердевшего 7 сут. Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

При введении к САЦ метакаолина структура цементного камня в начальные сроки твердения изменяется (рисунок 5.17). Наряду с гексагональными пластинами появляются и тонкие призмы размером 2-4 мкм (САН<sub>10</sub>). Причем таких призм много и распределены они хаотично по объему.



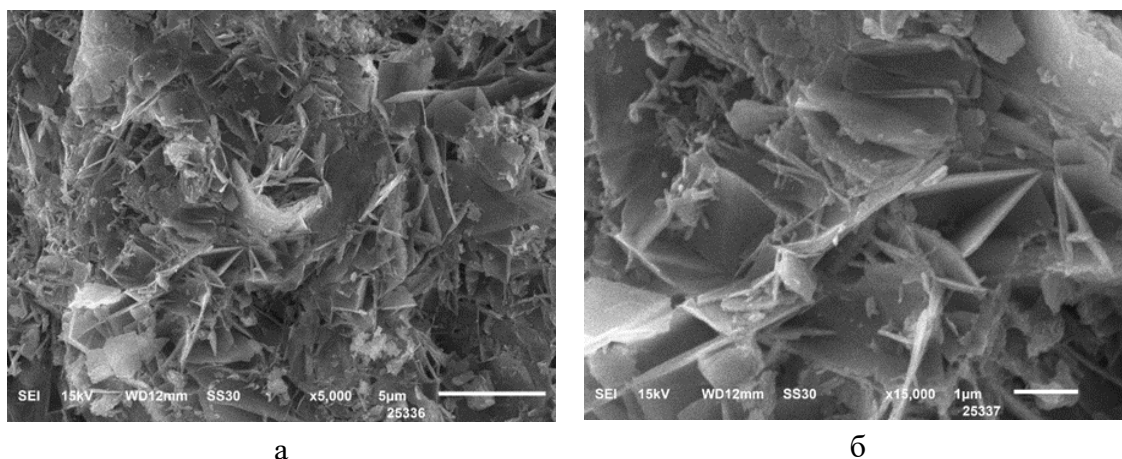


Рисунок 5.17 – Структура сульфоалюминатного цемента с добавкой 15 % метаксаолина, твердевшего 1 сут. Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

При добавлении к САЦ метаксаолина на 7-е сутки твердения увеличивается количество тонких призматических кристаллов, однако их размер увеличивается до 3-5 мкм (рисунок 5.18).

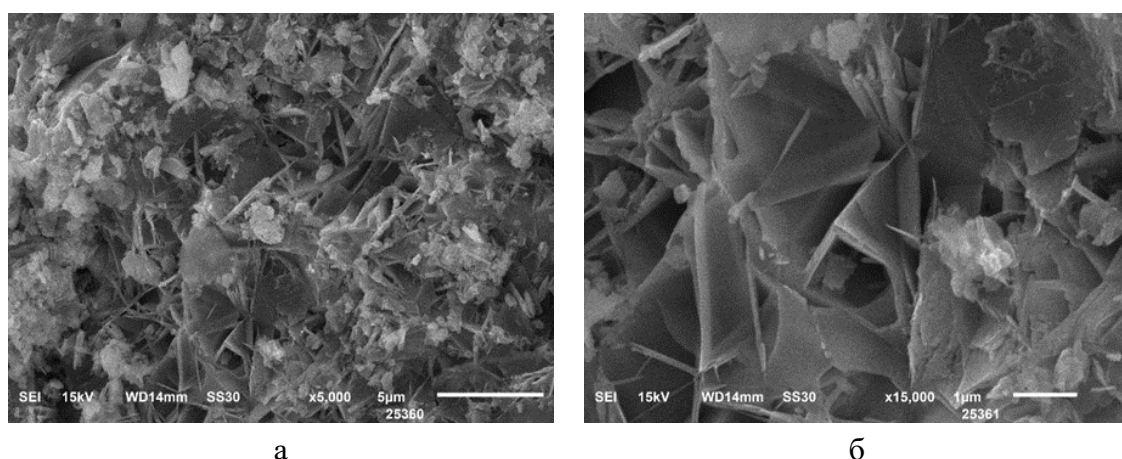


Рис.5.18 – Структура сульфоалюминатного цемента с добавкой 15% метаксаолина, твердевшего 7 сут. Увеличение: а –  $\times 5\,000$ ; б –  $\times 15\,000$

Таким образом, на ранних стадиях гидратации сульфоалюминатного цемента (САЦ) формируется большое количество мелких гексагональных пластинчатых кристаллов (1,5–2 мкм), относящихся к фазам  $\text{C}_2\text{AH}_8$  или  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , что свидетельствует о высокой реакционной активности системы в первые сутки твердения. К 7 сут наблюдается срастание кристаллов и формирование более плотной микроструктуры за счёт образования гидроалюминатов кальция и моногидросульфоалюмината, при

этом игольчатые кристаллы этtringита не фиксируются. Добавление  $\text{CaCO}_3$  приводит к появлению гексагональных чешуйчатых пластин с округлыми краями (0,6–1,5 мкм), предположительно относящихся к фазе монокарбонатного гидроалюмината ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), и сопровождается увеличением количества мелких призматических кристаллов. Применение метакеолина в составе САЦ вызывает изменение морфологии гидратных фаз: уже на начальных сроках наблюдаются тонкие призматические кристаллы (2–4 мкм), равномерно распределённые по объёму, наряду с гексагональными структурами. На 7-е сут в системе с метакеолитом увеличивается количество и размер призматических кристаллов (до 3–5 мкм), что свидетельствует о развитии пуццолановой активности и формировании более плотной и прочной микроструктуры цементного камня.

## 5.6 Выводы

1. Показано, что использование сульфoалюминатного цемента с минеральными добавками – золой-уноса, известняком, доменным гранулированным шлаком и метакеолитом приводит к изменению свойств затвердевшего цементного камня.

2. При введении минеральных добавок, таких как зола-уноса, известняк и доменный гранулированный шлак в количестве с 5 до 20 мас. %, водопотребность снижается до 43,0 %. При введении 0,2 % замедлителя винной кислоты, нормальная густота сульфoалюминатного цемента также сокращаются до 43,0 %.

3. При низком содержании метакеолина (5 мас. %) добавление винной кислоты способствует дополнительному снижению водопотребности. Однако, с увеличением содержания метакеолина до 20 мас. % потребность в воде может снова возрасти из-за высокой его дисперсности.

4. В присутствии золы-уноса наибольшую прочность на 28 сут при изгибе 8,9 МПа и при сжатии 70,3 МПа показал состав сульфoалюминатного 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 и 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–А–S–Н) кальция. При этом в составе гидратной фазы с увеличением количества золы-уноса исчезает моносulfат ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и дополнительно образуется стратлингит  $2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , что обеспечивает уплотнение микроструктуры и повышение долгосрочной прочности.

5. При добавлении к САЦ известняка наибольшую прочность на 28 сут (58 МПа) показал образец с содержанием известняка 5 %. В присутствии известняка в цементном камне САЦ образуются четырёхкальциевый монокарбонатный ( $\text{C}_3\text{A} \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ) и шестикальциевый трехкарбонатный ( $\text{C}_3\text{A} \cdot 3\text{CaCO}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ ) гидроалюминаты кальция 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.

6. Введение доменного гранулированного шлака в состав САЦ приводит к медленному взаимодействию растворённых кремнезёма и алюминия с ионами кальция, что обуславливает образование низкоосновных гидросиликатов кальция (C–S–H) и гидроалюмосиликатов кальция (C–А–S–Н). Это способствует более постепенному увеличению прочности и повышению сроков схватывания. 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.

7. Сульфоалюминатный цемент с 5-10 мас. % метакеолина в возрасте 28 сут имеет прочность 48,5 МПа, что выше прочности бездобавочного цемента. Метакеолин может вступать в реакцию с имеющимся  $\text{Ca(OH)}_2$ , 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.

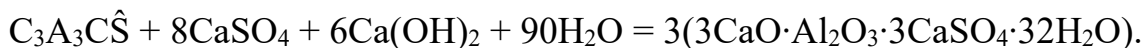
8. Прочность сульфоалюминатного цемента при введении до 20 мас. % золы-уноса, известняка и доменного гранулированного шлака или до 10 % метакеолина выше прочности бездобавочного цемента. Однако для каждой добавки существует свое оптимальное содержание добавок (зола – уноса – 10 мас. %, известняк – 5 мас. %, доменный гранулированный шлак – 20 мас. %, метакеолин – 5 мас. %), при введении которых цементный камень характеризуется наибольшей прочностью, четкой качественной структурой и малой пористостью.

## ГЛАВА 6 РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ РЕМОНТНОГО ГИДРОИЗОЛЯЦИОННОГО ВЯЖУЩЕГО

Составы для гидроизоляции, характеризующиеся высокой плотностью и прочностью цементного камня, изготавливаются на основе портландцемента. Однако портландцемент характеризуется удлиненными сроками схватывания и невысокой прочностью в ранние сроки твердения. Сульфоалюминатный цемент, наоборот имеет короткие сроки схватывания и быстрый набор прочности уже в первые сутки твердения. Поскольку сульфоалюминатный цемент и портландцемент характеризуются разными свойствами, то можно предположить, что, варьируя соотношением цемента в композиции можно изменять свойства, полученного вяжущего.

### 6.1 Влияние сульфоалюминатного цемента на свойства композиционного вяжущего

Особенностью композиционного вяжущего на основе сульфоалюминатного цемента и портландцемента является способность  $C_3A_3CS$  взаимодействовать с портландитом, выделяющимся при гидратации силикатной фазы портландцемента. При достаточном содержании сульфата кальция в системе, это приводит к образованию максимального количества этtringита:



Происходит снижение концентрации ионов кальция в жидкой фазе цементного камня, что интенсифицирует процесс гидратации силикатных фаз портландцемента, а также приводит к снижению значения pH.

Изучены свойства композиционного цемента, в котором содержание САЦ изменялось от 10 до 90 % (таблица 6.1).

Таблица 6.1 – Нормальная густота и сроки схватывания композиционного цемента

| №  | Состав композиционного цемента | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|----|--------------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|    |                                |                       | начало                 | окончание |
| 32 | 100 % САЦ                      | 62,5                  | 25                     | 40        |
| 33 | 90 % САЦ + 10 % ПЦ             | 55,0                  | 27                     | 50        |
| 34 | 80 % САЦ + 20 % ПЦ             | 52,5                  | 28                     | 55        |
| 35 | 60 % САЦ + 40 % ПЦ             | 45,0                  | 29                     | 57        |
| 36 | 50 % САЦ + 50 % ПЦ             | 45,0                  | 29                     | 59        |
| 37 | 40 % САЦ + 60 % ПЦ             | 40,0                  | 29                     | 59        |
| 38 | 20 % САЦ + 80 % ПЦ             | 37,0                  | 29                     | 60        |
| 39 | 10 % САЦ + 90 % ПЦ             | 36,0                  | 34                     | 60        |
| 40 | 100 % ПЦ                       | 30,0                  | 40                     | 250       |

Водопотребность портландцемента составляет 30,0 %, а сульфоалюминатного цемента – 62,5 %. Полученные данные показывают, что с увеличением доли САЦ в составе композиционного вяжущего наблюдается рост значений нормальной густоты и сокращение сроков схватывания – начало с 25 до 34 мин, окончание – с 40 до 60 мин. Это связано, как было сказано уже выше, с быстрым образованием этtringита. Регулируя содержание САЦ в составе композиции, можно получать вяжущее с требуемыми сроками схватывания.

Для изучения прочностных характеристик композиционного вяжущего были выбраны составы 33-34 и 38-39, содержащие 10-20 % САЦ и ПЦ (таблица 6.2, рисунок 6.1).

Полученные результаты показывают, что наибольшей прочностью при изгибе во все сроки твердения характеризуется состав 39 – 10 % САЦ+ 90 % ПЦ. Наибольшую прочность при сжатии в ранние сроки твердения 27,3-28,7 МПа имели составы 33 и 34, содержащие 90 и 80 % САЦ, а в возрасте 28 сут – составы 38–43,4 МПа и состав 39–56,9 МПа.

Таким образом, состав 39, содержащий 10 % САЦ + 90 % ПЦ характеризуется невысокой водопотребностью (36 %), имеет удовлетворительные сроки схватывания (начало 34 мин, конец – 60 мин), что



Таблица 6.2 – Прочностные показатели композиционного вяжущего

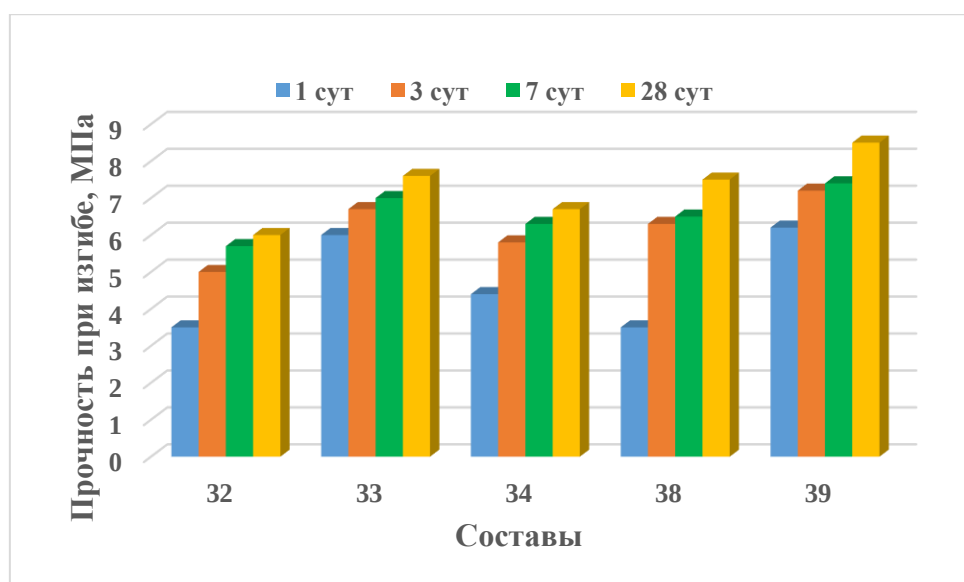
| №  | Состав                | Прочность МПа, при твердении, сут, МПа |     |     |     |            |      |           |      |
|----|-----------------------|----------------------------------------|-----|-----|-----|------------|------|-----------|------|
|    |                       | при изгибе                             |     |     |     | при сжатии |      |           |      |
|    |                       | 1                                      | 3   | 7   | 28  | 1          | 3    | 7         | 28   |
| 32 | 100% САЦ              | 3,5                                    | 5,0 | 5,7 | 6,0 | 28,7       | 35,8 | 36,3      | 39,5 |
| 33 | 90 % САЦ<br>+ 10 % ПЦ | 6,0                                    | 6,7 | 7   | 7,6 | 27,3       | 27,8 | 28,5<br>1 | 31,6 |
| 34 | 20 % САЦ<br>+ 80 % ПЦ | 4,4                                    | 5,8 | 6,3 | 6,7 | 17,0       | 19,0 | 28,7      | 30,1 |
| 38 | 20 % САЦ<br>+ 80 % ПЦ | 3,5                                    | 6,3 | 6,5 | 7,5 | 15,5       | 25,1 | 38,6      | 43,4 |
| 39 | 10 % САЦ<br>+ 90 % ПЦ | 6,2                                    | 7,2 | 7,4 | 8,5 | 20,7       | 40,5 | 50,8      | 56,9 |

позволяет работать с этой смесью, высокие прочностные показатели в возрасте 28 сут: прочность при изгибе 8,5 МПа, при сжатии – 56,9 МПа. Поэтому на основе этого композита далее были разработаны составы ремонтных гидроизоляционных смесей.

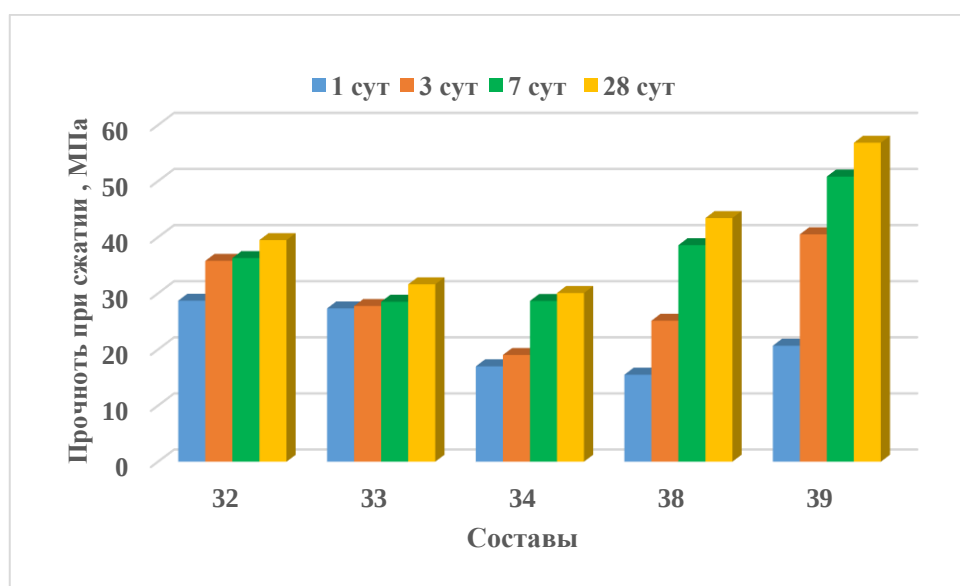
## 6.2 Изучение свойств композиционного цемента с пластифицирующими добавками

### С гиперпластификатором Melflux - 4930

Для снижения водопотребности композиционного вяжущего и получения более плотного цементного камня вводили пластифицирующую добавку Melflux 4930 в количестве 0,1–0,6 % от массы цемента (таблица 6.3).



а



б

Рисунок 6.1 – Прочность композиции при изгибе (а) и сжатии (б).  
Составы по таблице 6.1

Таблица 6.3 – Свойства цементного теста с добавкой Meflux 4930

| Состав             | Содержание Meflux, мас. % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|--------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|                    |                           |                       | начало                 | окончание |
| 90 % ПЦ + 10 % САЦ | 0                         | 36,0                  | 34                     | 60        |
|                    | 0,1                       | 35,0                  | 34                     | 67        |
|                    | 0,2                       | 32,5                  | 37                     | 65        |
|                    | 0,3                       | 31,5                  | 41                     | 65        |
|                    | 0,4                       | 30,0                  | 50                     | 67        |
|                    | 0,5                       | 29,0                  | 50                     | 68        |
|                    | 0,6                       | 28,0                  | 52                     | 80        |

Введение гиперпластификатора приводит к уменьшению значений нормальной густоты цементного теста с 36,0 до 28,0 % и к повышению сроков схватывания системы. Начало схватывания увеличивается с 34 до 52 мин, конец – с 60 до 80 мин.

Снижение значений НГ приводит к росту прочности, как при изгибе, так и при сжатии (рисунок 6.2).

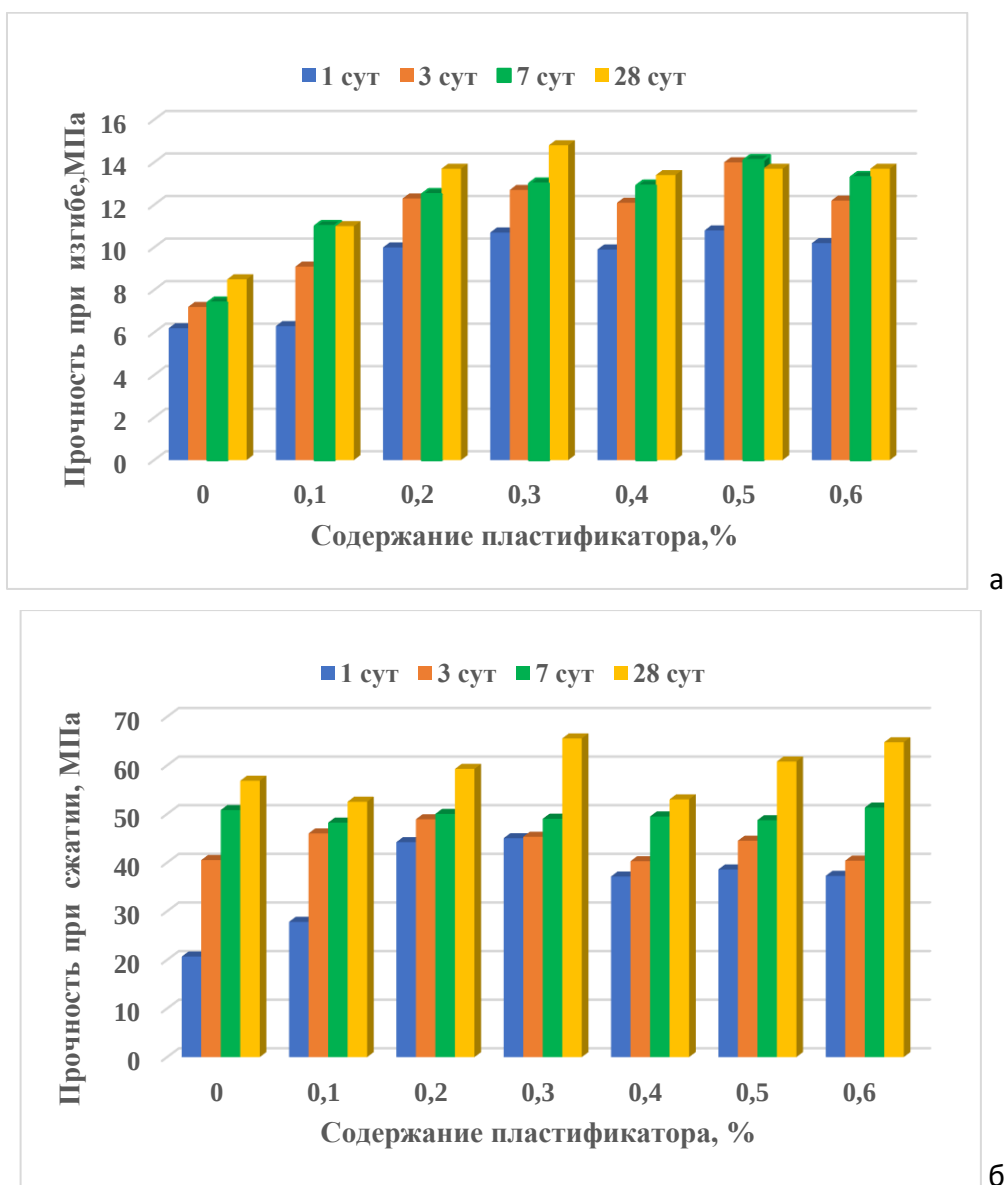


Рисунок 6.2 – Влияние содержания пластификатора Melflux 4930 на прочностные показатели при изгибе (а) и при сжатии (б) цементного камня

Полученные результаты показывают, что наибольшую прочность, как при изгибе, так и при сжатии не зависимо от срока твердения имеют составы, содержащие 0,2-0,3 мас. % пластификатора. В возрасте 28 сут прочность при

изгибе возрастает с 8,5 до 13,7-13,9 МПа, при сжатии – с 56,9 до 59,3-65,6 МПа. Поэтому для разработки ремонтной гидроизоляционной смеси был выбран состав с введение гиперпластификатора Meflux 4930 в количестве 0,25 мас. %.

### С суперпластификатором Melment F-10

Аналогичным образом были проведены исследования влияние суперпластификатора Melment F-10 на свойства композиционного вяжущего состава 90 % ПЦ + 10 % САЦ.

Для снижения водопотребности композиционного вяжущего и получения более плотного цементного камня вводили пластифицирующую добавку Melment F-10 в количестве 0,1–0,6 % от массы цемента (таблица 6.4).

Таблица 6.4 – Свойства цементного теста с добавкой Melment F-10

| Состав             | Содержание Melment, мас. % | Нормальная густота, % | Сроки схватывания, мин |           |
|--------------------|----------------------------|-----------------------|------------------------|-----------|
|                    |                            |                       | начало                 | окончание |
| 90 % ПЦ + 10 % САЦ | 0                          | 37,0                  | 34                     | 60        |
|                    | 0,1                        | 35,5                  | 35                     | 70        |
|                    | 0,2                        | 34,0                  | 35                     | 72        |
|                    | 0,3                        | 32,5                  | 35                     | 76        |
|                    | 0,4                        | 32,0                  | 35                     | 78        |
|                    | 0,5                        | 31,5                  | 35                     | 80        |
|                    | 0,6                        | 31,0                  | 35                     | 80        |

Введение суперпластификатора Melment приводит к уменьшению значений нормальной густоты цементного теста в меньшей степени по сравнению с гиперпластификатором – с 36,0 до 31,0 %. Однако в присутствии Melment начало схватывания практически не изменяется – увеличивается с 34 до 35 мин, а конец схватывания возрастает с 60 до 80 мин.

Снижение значений НГ приводит к росту прочности, как при изгибе, так и при сжатии (рисунок 6.5).

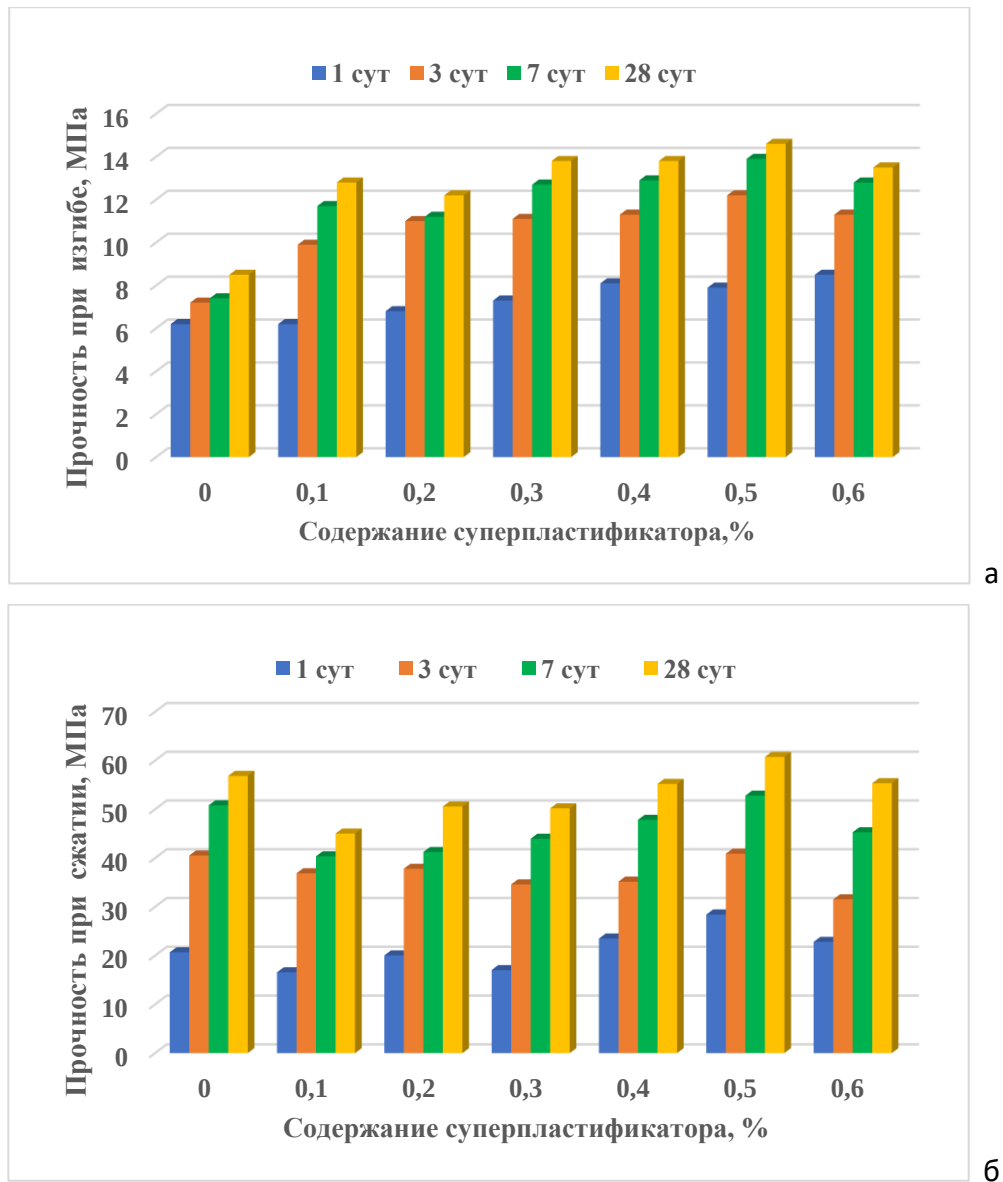


Рисунок 6.3 – Влияние содержания пластификатора Melment F-10 на прочностные показатели при изгибе (а) и при сжатии (б) цементного камня

Из рисунка 6.3 следует, что введение Melment F-10 в количестве 0,1-0,6 мас. % повышает прочность цементного камня при изгибе во все сроки твердения. Однако прочность при сжатии в ранние сроки возрастает при содержании суперпластификатора 0,4 мас. % и выше, а в возрасте 28 сут – только при введении 0,5 мас. % добавки. Поэтому оптимальным следует считать введение 0,5 мас. % Melment F-10, в присутствии которого в возрасте 28 сут прочность при изгибе составляет 14,6 МПа, а при сжатии – 60,8 МПа.

### 6.3 Исследование структуры композиционных вяжущих

К 28 сут твердения композиционного вяжущего состава, содержащего 90 % портландцемента и 10 % сульфоалюминатного цемента, формируется плотная микроструктура цементного камня. В результате развития гидратационных процессов преобладающим фазовым компонентом становится гидросиликат кальция (C–S–H), формирующий пространственно разветвлённую волокнистую структуру (рисунок 6.4). Часть этtringита может частично растворяться или подвергаться перераспределению, переходя в фазу  $AF_m$  (моносulfат кальция-алюмината), особенно в условиях ограниченного содержания сульфатов на поздних стадиях твердения.

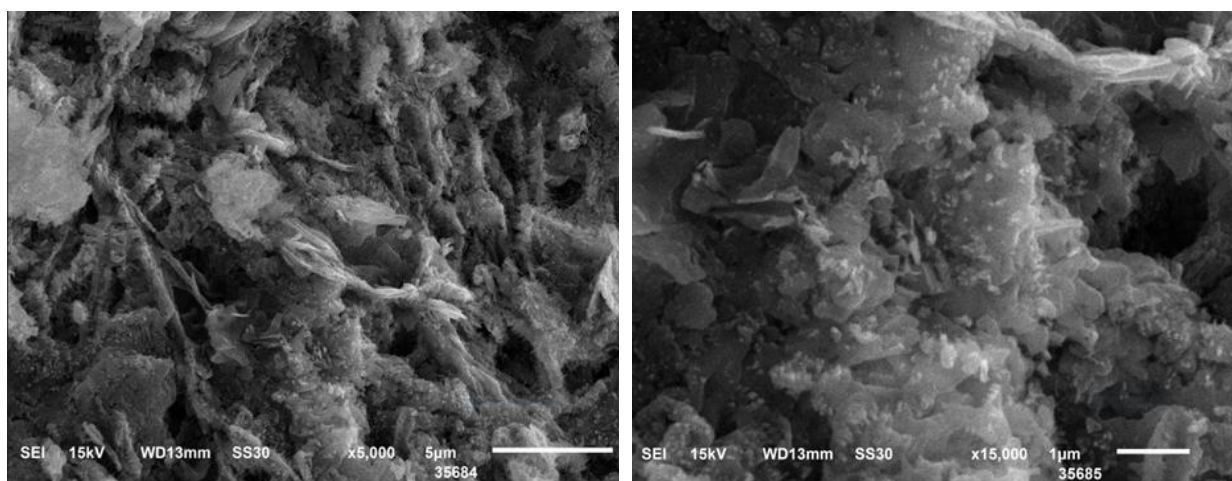


Рисунок 6.4 – Структура композиционного вяжущего 90 % ПЦ + 10 % САЦ, твердевшего 28 сут

Повышенное содержание сульфоалюминатного цемента приводит к активному образованию этtringита ( $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ), кристаллизующегося в виде игольчатых или столбчатых кристаллов, преимущественно локализованных в поровом пространстве и межзерновых зонах (рисунок 6.5). На поздних сроках твердения (28 сут) наблюдается частичная стабилизация и перераспределение этtringита, что способствует дополнительному уплотнению микроструктуры и снижению капиллярной пористости.



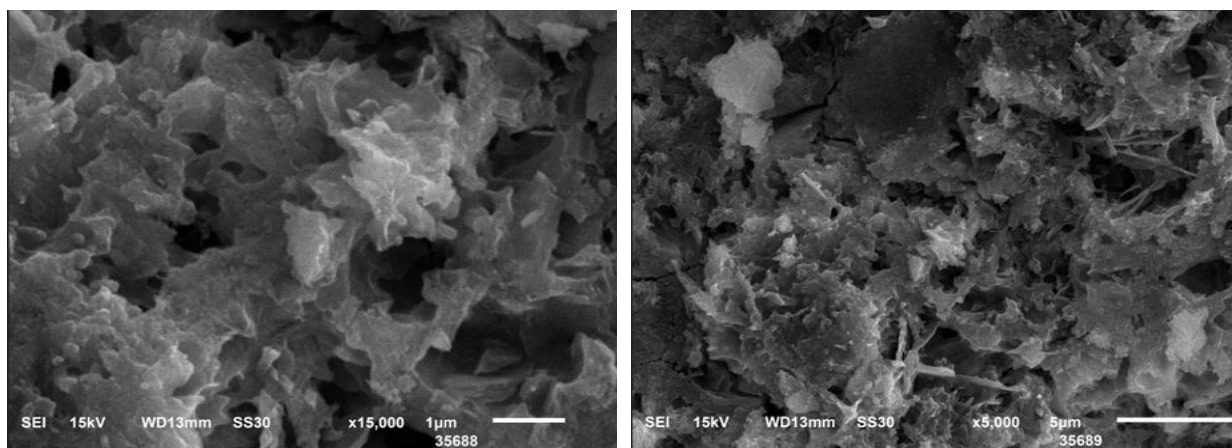


Рисунок 6.5 – Структура композиционного вяжущего 90 % ПЦ + 10 % САЦ, твердевшего 28 сут

При твердении цементного камня состава 90% ПЦ + 10% САЦ + 0,3 % гиперпластификатора Melflux на 28 сут присутствуют кристаллы низко- и высокоосновных гидросиликатов бесформенной аморфной формы и гидроалюминаты гексагональной сингонии в виде призм и пластинок (это могут быть кристаллы  $\text{C}_3\text{AH}_6$  или же МГСАК) (рисунок 6.6).

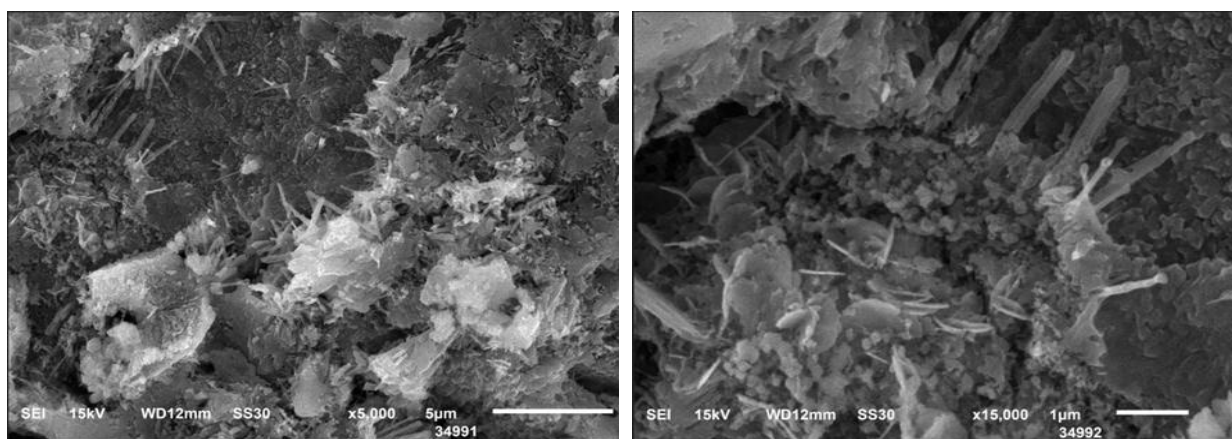


Рисунок 6.6 – Структура композиционного вяжущего 90% ПЦ + 10% САЦ + 0,3 % гиперпластификатора Melflux, твердевшего 28 сут

К 28 сут твердения композиционного цементного камня, содержащего 90 % портландцемента и 10 % сульфоалюминатного цемента и 0,5 мас. % суперпластификатора Melment F-10, формируется малопористая структура цементного камня с преобладанием  $\text{C-S-H}$  фазы, наличием стабилизированного этtringита и минимальным содержанием не

прореагированных исходных фаз, что обеспечивает высокие эксплуатационные свойства материала (рисунок 6.7).

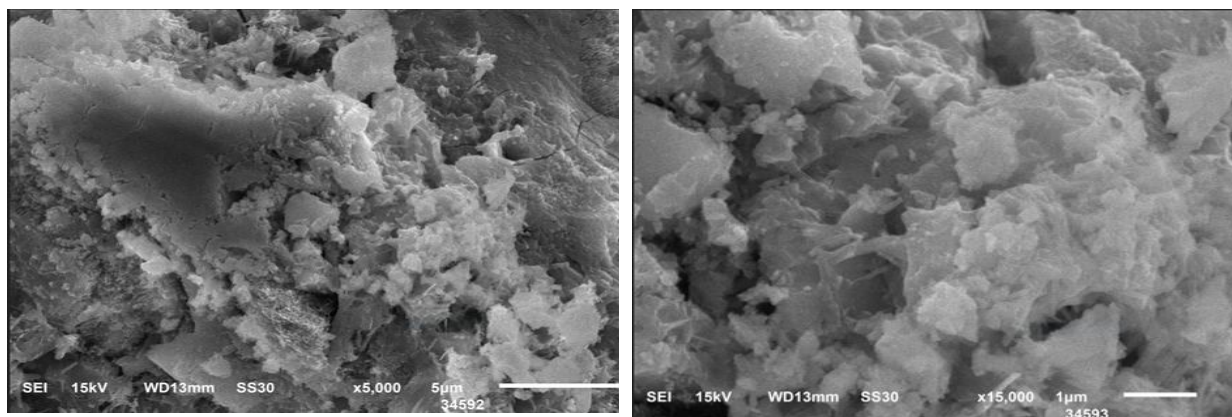


Рисунок 6.7 – Структура композиционного вяжущего 90% ПЦ + 10% САЦ + 0,3 % суперпластификатора Melment, твердевшего 28 сут

Таким образом, полученные микроструктурные особенности подтверждают эффективность совместного применения ПЦ, САЦ и пластифицирующих добавок для интенсификации гидратации и повышения эксплуатационных характеристик композиционного вяжущего.

#### 6.4 Составы и свойства ремонтных гидроизоляционных смесей

Ремонтная гидроизоляция представляет собой сухую строительную смесь, состоящую из цемента, фракционированного кварцевого песка и, при необходимости, функциональных добавок, которая после затворения образует искусственный камень с низкой водопроницаемостью.

Вяжущее для ремонтной штукатурной гидроизоляции должно отвечать ряду требований. Для разработки состава сухой ремонтной гидроизоляционной смеси проводили исследования с фракционированным кварцевым песком на стандартных цементных образцах. Содержание мелкого заполнителя песка в смеси составило 50 и 60 %.

Согласно ГОСТ Р 58277-2018 [225], для сухих строительных смесей, изготавливаемых на цементном вяжущем на основе портландцементного клинкера, или на смешанных вяжущих на его основе, применяемых при

строительстве, реконструкции и ремонте зданий и сооружений, определяют следующие показатели:

а) для растворных смесей (готовых к применению):

- подвижность по расплыву кольца;
- подвижность по расплыву конуса;
- водоудерживающая способность;

б) затвердевших растворов:

- предел прочности на растяжение при изгибе,
- предел прочности при сжатии;
- капиллярное водопоглощение;
- прочность сцепления (адгезию) растворов (бетонов) с основанием;
- морозостойкость.

Для данных составов определяли подвижность по расплыву кольца и расплыву конуса, согласно ГОСТ 58277-2018 (п. 4.4), водоудерживающую способность (п. 6), предел прочности на растяжение при изгибе и при сжатии (п. 7) образцов-призм размерами 160x40x40 мм, изготовленных из растворной смеси требуемой подвижности (таблицы 6.5-6.6).

Увеличение содержания мелкого заполнителя приводит к снижению значений водопотребности растворной смеси с 28,1 до 25,0 % для состава с 0,25 % Melflux и 35,0 до 30,5 %, для состава с 0,5 % Melment; наблюдается потеря подвижности смеси (таблица 6.5).

Таблица 6.5 – Результаты определения подвижности композиционного состава

| Состав                              | Содержание, % |       | Водопотребность, % | Подвижность            |                        |
|-------------------------------------|---------------|-------|--------------------|------------------------|------------------------|
|                                     | вяжущее       | песок |                    | по расплыву конуса, см | по расплыву кольца, мм |
| 10 % САЦ + 90 % ПЦ + 0,25 % Melflux | 50            | 50    | 25,0               | 11,0                   | 250                    |
|                                     | 60            | 40    | 28,0               | 9,5                    | 245                    |
| 10 % САЦ + 90 % ПЦ + 0,5 % Melment  | 50            | 50    | 30,5               | 10,0                   | 250                    |
|                                     | 60            | 40    | 35,0               | 9,0                    | 230                    |

Прочность композиционного состава зависит от соотношения вяжущее/песок. Вероятно, в присутствии пластификатора в ранние сроки происходит некоторое замедление процессов гидратации и твердения, а затем к 28 сут процесс ускоряется за счет меньшего содержания воды в системе. Прочностные показатели композиции с добавкой Melment несколько ниже, чем в случае применения добавки Melflux, но тенденции сохраняются (таблица 6.6).

Таблица 6.6 – Прочностные показатели композиционного состава

| Состав                              | Содержание, % |       | Прочность, МПа |        |            |        |
|-------------------------------------|---------------|-------|----------------|--------|------------|--------|
|                                     | вяжущее       | песок | при изгибе     |        | при сжатии |        |
|                                     |               |       | 1 сут          | 28 сут | 1 сут      | 28 сут |
| 10 % САЦ + 90 % ПЦ + 0,25 % Melflux | 50            | 50    | 8,3            | 17,5   | 60,1       | 93,1   |
|                                     | 40            | 60    | 5,9            | 15,1   | 41,1       | 100,0  |
| 10 % САЦ + 90 % ПЦ + 0,5 % Melment  | 50            | 50    | 5,1            | 13,7   | 44,5       | 82,0   |
|                                     | 40            | 60    | 6,3            | 11,2   | 31,8       | 86,3   |

Поскольку разработанные составы композиционных смесей характеризуются высокими прочностными показателями, то их можно использовать в качестве ремонтных или гидроизоляционных сухих строительных смесей.

Показатели свойств ремонтных смесей установлены в ГОСТ 32016-2012 [226], ГОСТ 32017-2012 [227], ГОСТ Р 56378-2015 [228], а гидроизоляционных смесей – в ГОСТ 34885-2022 [229], ГОСТ 34669-2020 [230]. Согласно этим нормативным документам, далее были проведены определения подвижности растворных смесей, сохраняемости первоначальной подвижности растворных смесей, водоудерживающей способности растворных смесей, линейной относительной деформации расширения цементного камня в возрасте 14 и 28 сут по ГОСТ 34669-2020 [230] и водопоглощения и капиллярного водопоглощения по ГОСТ 58277-2018 [225]. Полученные результаты приведены в таблице 6.7.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о том, что разработанные составы являются высокопрочными и характеризуются низкими значениями капиллярного водопоглощения, что позволяет

использовать их в качестве ремонтных и гидроизоляционных сухих строительных смесей.

Таблица 6.7 – Свойства композиционного состава

| Показатель                                                | Значение показателя                          |                                              |                                                    |                                                              |
|-----------------------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
|                                                           | Для состава с пластификатором                |                                              | По ГОСТ 34669-2020                                 | По ГОСТ 34885-2022                                           |
|                                                           | Melflux                                      | Melment                                      |                                                    |                                                              |
| Подвижность растворов смесей по расплыву конуса           | 11,0 см                                      | 10 см                                        | не менее Пк3 (8-12 см)                             |                                                              |
| Подвижность растворов смесей по расплыву кольца           | 250 мм                                       | 250мм                                        |                                                    |                                                              |
| Сохраняемость первоначальной подвижности растворов смесей | 35 мин                                       | 32 мин                                       | не менее 30 мин                                    |                                                              |
| Водоудерживающая способность растворов смесей             | 95 %                                         | 95 %                                         | не менее 90 %                                      |                                                              |
| Прочность при сжатии в возрасте 28 сут                    | 93-100 МПа                                   | 82,0–82,3 МПа                                |                                                    | не менее 25 МПа                                              |
| Линейная относительная деформация расширения              | 0,2 мм/м                                     | 0,2 мм/м                                     |                                                    | не менее 0,2 мм/м и не более 0,8 мм/м в возрасте 14 и 28 сут |
| Водопоглощение                                            | 1,5 %                                        | 2 %                                          | не более 5 %                                       |                                                              |
| Капиллярное водопоглощение                                | $< 0,10 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5}$ | $< 0,15 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5}$ | не более $0,2 \text{ кг/м}^2 \cdot \text{ч}^{0,5}$ |                                                              |
| Морозостойкость                                           | F300                                         | F300                                         | F200                                               |                                                              |
| Марка водонепроницаемости в возрасте 28 сут               | 1,12                                         | 1,06                                         |                                                    | не менее Ws6                                                 |

Данные составы могут быть применены для наружных и внутренних работ; вертикальной и горизонтальной гидроизоляции строительных конструкций и элементов; гидроизоляции заглубленных фундаментов и конструкций зданий, соприкасающихся с землей, подвальных помещений, подверженных воздействию грунтовой влаги и фильтрации воды; гидроизоляции цоколей, отмосток, балконов и террас, бассейнов и др.

## 6.5 Выводы

1. Для создания, вяжущего для ремонтных и гидроизоляционных сухих смесей, 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.

2. При введении гиперпластификатор Melflux 4930 в вяжущее состава 10 % САЦ + 90 % ПЦ наблюдается снижение нормальной густоты цементного теста с 36,0 до 28,0 % 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 в возрасте 28 сут) характеризуется состав, содержащий 0,3 % добавки. Свойства растворной смеси с фракционированным песком зависят от количества вяжущего и песка в композиции. Прочность затвердевшего раствора составляет 15,1–17,5 МПа при изгибе и 93,1–100,0 МПа при сжатии.

3. При добавлении в вяжущее состава 10 % САЦ + 90 % ПЦ суперпластификатора Melment F-10 в количестве 0,1–0,6 мас % водопотребность уменьшается в меньшей мере с 37,0 до 31,0 %. Введение добавки не влияет на начало схватывания, но увеличивает конец схватывания с 60 до 80 мин. Наибольшая прочность характера для состава, содержащего 0,5 % суперпластификатора. При повышении содержания фракционированных кварцевых песков и снижении доли вяжущих компонентов, наблюдается потеря подвижности. Повышенное содержание мелкого заполнителя в сочетании с суперпластификатором способствует более плотной структуре затвердевшего раствора, снижению пористости и увеличению механической прочности с 82,0 до 86,3 МПа на 28 сут.

4. Введение пластифицирующих добавок 0,25 % Melflux 4930 и 0,5 % Melment F-10 в композицию 10 % САЦ + 90 % ПЦ позволяет значительно улучшить физико-механические свойства композиционного вяжущего, снизить водопотребность, повысить прочность и водонепроницаемость, а также обеспечить соответствие требованиям действующих нормативных документов, что делает состав перспективным для применения в ремонтных и гидроизоляционных растворах.

5. 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. Учитывая эти показатели, рекомендуется применять состав с соотношением 50 % вяжущего и 50 % песка для создания ремонтных и гидроизоляционных смесей.

6. Водоудерживающая способность разработанных составов 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/м<sup>2</sup>·ч<sup>0,5</sup>.



## 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  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  при обжиге в течение 60 мин. В зависимости от используемых сырьевых компонентов сульфоалюминатные клинкера могут содержать различное количество  $C_2S$ ,  $C_3A_3CS$  и  $C_{12}A_7$ .

2. Установлено, что процессы минералообразования при синтезе сульфоалюминатных клинкеров, происходящие в температурном интервале  $1250\text{--}1350\text{ }^{\circ}\text{C}$ , лимитируются скоростью диффузии и их кинетика описывается уравнениями Яндера и Ерофеева-Колмогорова. Снижение температуры обжига с  $1350$  до  $1250\text{ }^{\circ}\text{C}$  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  $41\text{--}76\text{ кДж/моль}$ , в то время как для клинкеров, полученных из бокситов изменяется от  $206$  до  $512\text{ кДж/моль}$ .

3. Исследованы свойства синтезированного сульфоалюминатного клинкера. Нормальная густота 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  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  и  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  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 ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{CaHPO}_4$  и  $\text{KCl}$ , и  $\text{NaNO}_3$ ) в исходную шихту приводит к изменению скорости процессов минералообразования и может оказывать влияние на фазовой состав конечного продукта. Ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cl}^-$  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 метакаолином 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 метакАОлина его содержание следует ограничить 5-10 мас. % (прочность при сжатии, соответственно, 53,0 и 46,2 МПа).

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 формируется четырёхкальциевый монокarbonатный ( $C_3A \cdot CaCO_3 \cdot 12H_2O$ ) и шестикальциевый трехcarbonатный ( $C_3A \cdot 3CaCO_3 \cdot 32H_2O$ ) гидроалюминаты кальция и стабилизируется эттрингит, что приводит к увеличению прочности при сжатии. Введение доменного гранулированного шлака в состав САЦ приводит к медленному взаимодействию растворённых  $SiO_4^{4-}$  и  $Al^{3+}$  с ионами кальция, что обуславливает образование C–S–H и C–A–S–H. МетакАОлин 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 метакАОлин уплотняет твердеющую систему, что также 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 зависят от содержания в композиции вяжущего и заполнителя. 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 составов 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/м<sup>2</sup>·ч<sup>0,5</sup>.

**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 применительно в Республике Союз Мьянма.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

|                   |                                              |
|-------------------|----------------------------------------------|
| САЦ               | – сульфоалюминатный цемент                   |
| САК               | – сульфоалюминатный клинкер                  |
| БСАЦ              | – белито-сульфоалюминатный цемент            |
| ПЦ                | – портландцемент                             |
| $C_{12}A_7$       | – майенит                                    |
| $CO_2$            | – углекислый газ                             |
| $C_3S$            | – трехкальциевый силикат (алит)              |
| $C_2S$            | – двухкальциевый силикат (белит)             |
| $C_4AF$           | – четырёхкальциевый алюмоферрит              |
| СА                | – монокальциевый алюминат                    |
| $C_3A$            | – трехкальциевый алюминат                    |
| $C\check{S}$      | – безводный сульфат кальция (ангидрит)       |
| ЩАМ               | – щелочные активированные материалы          |
| СЭМ               | – сканирующая электронная микроскопия        |
| РФА               | – рентгенофазовый анализ                     |
| $C_3A_3C\hat{S}$  | – сульфоалюминат кальция                     |
| $C_4A_3\check{S}$ | – йелимит                                    |
| $C_2AS$           | – геленит                                    |
| $S_M$             | – сульфатный модуль                          |
| $A_M$             | – алюминатный модуль                         |
| $C_5S_2\check{S}$ | – сульфосиликат кальция                      |
| ТЭЦ               | – тепловая электростанция                    |
| C-S-H             | – гидросиликат кальция                       |
| C-A-S-H           | – гидроалюмосиликат кальция                  |
| $Al_2O_3$         | – гидроксид алюминия                         |
| ГСАК              | – гидросульфоалюминат кальция                |
| МГСАК или $AF_m$  | – моногидросульфоалюминат кальция            |
| ТГСАК или $AF_t$  | – тригидросульфоалюминат кальция (эттрингит) |

|                                        |                                              |
|----------------------------------------|----------------------------------------------|
| $\text{CaH}_{10}$                      | – алюминат кальция                           |
| CH или $\text{Ca}(\text{OH})_2$        | – портландит                                 |
| $\text{C}_2\text{A}\check{\text{H}}_8$ | – стратлингит                                |
| $\text{C}_2\text{AH}_8$                | – гидрат алюмината кальция                   |
| BBM                                    | – вторичными вяжущими материалами            |
| PCE                                    | – поликарбоксилатный эфир                    |
| NSFC                                   | – нафталинформальдегидный суперпластификатор |
| ДЦМ                                    | – дополнительные цементирующие материалы     |
| ДГШ                                    | – доменный гранулированный шлак              |
| КЦ                                     | – композиционный цемент                      |
| CH                                     | – степень насыщения                          |
| $P_k$                                  | – распływ кольца                             |
| $t_{\text{обжиг}}$                     | – время обжига                               |
| $E_{\text{акт}}$                       | – энергия активация                          |
| K                                      | – скорость реакции                           |
| НГ                                     | – нормальная густота                         |
| KCl                                    | – хлорид калия                               |
| NaCl                                   | – хлорид натрия                              |
| $\text{KNO}_3$                         | – нитрат калия                               |
| $\text{NaNO}_3$                        | – нитрат натрия                              |
| $\text{CaHPO}_4$                       | – гидрофосфат кальция                        |



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Brito, J.de. The past and future of sustainable concrete: a critical review and new strategies on cement-based materials/ J.de. Brito, R. Kurda // Clean. – 2021. – Prod. 281. – 123558.
2. Wasim, M. Future directions for the application of zero carbon concrete in civil engineering – a review/ M. Wasim, A. Abadel, B.H. Abu Bakar, I.M.H. Alshaikh // Stud. Constr. – 2022. – Mat. 17. – e01318. [https://doi.org/ 10.1016/j.cscm.2022.e01318](https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01318).
3. Ali, M.M. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate/ M.M. Ali, S. Gopal, S.K. Handoo // Cement & Concrete Research. – 1994. – Vol. 24 (4). – P. 715-720. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90196-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90196-1)
4. Barbhuiya, Salim. Decarbonising cement and concrete production: Strategies, challenges and pathways for sustainable development/ Salim. Barbhuiya, Fragkoulis. Kanavaris, Bibhuti. Bhusan. Das, Maria. Idrees // Journal of Building Engineering. – 2024. – Vol.86. – 1 June 2024. – 108861. <https://doi.org/10.1016/j.job. 2024. 108861>.
5. [Классификация специальных цементов [Электронный ресурс] [http://stroy-server.ru/notes / klassifikatsiya-spetsialnykh-tsementov](http://stroy-server.ru/notes/klassifikatsiya-spetsialnykh-tsementov)]. – Дата обращения: 01.06.2025.
6. Hosseini, E. A novel method to enhance the interlayer bonding of 3D printing concrete: An experimental and computational investigation / E. Hosseini, M. Zakertabrizi, A.H. Korayem, G. Xu // Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol. 99. – May 2019. – P.112 - 119.
7. Славчева, Г.С. Строительная 3D-печать сегодня: потенциал, проблемы и перспективы практической реализации/ Г.С. Славчева // Строительные материалы. – 2021. – № 5. – С. 28. – 36.
8. Удодов, С.А. Уточнение состава рабочей строительной смеси для 3D-печати методом математического моделирования/ С.А. Удодов, Ф.А. Белая, А.Е. Золотухина // Европейская научная конференция. – 2017. – Т. 1. – С. 132-138.

9. Потапова, Е.Н. Вяжущие для 3D принтера/ Е.Н. Потапова, И.Ю. Бурлов, О.В. Азовцева, Мин Хеин Хтет// Техника и технология силикатов. – 2023. – Т. 30. – № 1. – С. 8-15. [https://tsilicates.ru/2023\\_tts1](https://tsilicates.ru/2023_tts1)
10. Zhou, Wen. Low-carbon, expansive engineered cementitious composites (ECC) in the context of 3D printing/ Wen. Zhou, He. Zhu, Wei-Hsiu. Hu, Ryan. Wollaston, Victor, C. Li // Cement and Concrete Composites. – 2024. – Vol. 148. – April 2024. – 105473. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105473>
11. Effect of reinforcement configurations on the flexural behaviors of 3D printed fiber reinforced cementitious composite (FRCC) beams.
12. Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars.
13. Wolfs, R. Early age mechanical behaviour of 3D- printed concrete: Numerical modelling and experimental testing/ R. Wolfs, F. Bos, T. Salet // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 106. – P. 103-11. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.02.001>
14. Cui, J. 3D Printing in the Context of Cloud Manufacturing/ J. Cui, L. Ren, J. Mai, P. Zheng, L. Zhang // Robotics and Computer-Integrated Manufacturing. – 2022. – Vol. 74. – April 2022. – 10225. <https://doi.org/10.1016/j.rcim.2021.102256>.
15. Zhang, Bin. Hydration mechanism of ordinary Portland cement – sulfoaluminate cement – anhydrite ternary fast setting and rapid hardening binders / Bin. Zhang, Jingfu. kang, Jinsuo. Li, Jian. Liang, Chao. Zhang // Archives of Civil and Mechanical Engineering. – 2025. – № 35. – 137. <https://doi.org/10.1007/s43452-025-01182-x>.
16. Напрягающий цемент – основные характеристики материала. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Москва, Режим доступа: <https://cementim.ru/napryagayushhij-tsement-osnovnye-harakteristiki-materiala/#osobennosti-napryagayuschego-cementa-gost-r-56727-2015>. – Дата обращения: 01.04.2025.

17. Péra, J. New applications of calcium sulfoaluminate cement. Cem/ J. Péra, J. Ambroise // Concr. Res. – 2004. – Vol. – 34(4). – P. 671. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.10.019>.
18. Специальный цемент – разновидности спеццемента. [Электронный ресурс]: офиц. сайт. Москва, Режим доступа: <https://cementim.ru/spetsialnyj-tsement/>. – Дата обращения: 01.04.2025.
19. Duxson, P. The role of inorganic polymer technology in the development of ‘green concrete’/ P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S. Van, Deventer // Cem. Concr. Res. – 2007. – Vol. 37(12). – P.1590-1597. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.08.018>.
20. Provis, J.L. Alkali-activated materials/ J.L. Provis // Cem. Concr. Res. – 2018. – Vol. 114. – P. 40–48. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.02.009>.
21. Adesanya, E. Mechanical transformation of phyllite mineralogy toward its use as alkali-activated binder precursor/ E. Adesanya, K. Ohenoja, J. Yliniemi, M. Illikainen // Minerals Engineering. – 2020. – P.145. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2019.106093>.
22. Kamseu, E. Ferrisilicates formation during the geopolymerization of natural Ferich aluminosilicate precursors/ E. Kamseu, C.R. Kaze, J.N.N. Fekou, U.C. Melo, S. Rossignol, C. Leonelli // Materials Chemistry Physics. – 2020. – Vol. 240. – 122062. DOI:[10.1016/j.matchemphys.2019.122062](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122062).
23. Kaze, C.R. Reaction kinetics and rheological behaviour of meta-halloysite based geopolymer cured at room temperature: Effect of thermal activation on physicochemical and microstructural properties/ C.R Kaze, T. Alomayri, A. Hasan, S. Tome, G.L. Lecomte Nana, J.G.D. Nemaleu, H.K. Tchakoute, E. Kamseu, U.C. Melo, H. Rahier // Applies Clay Science. – 2020. – Vol.196. – 105773. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105773>.
24. Kaze, C.R. The corrosion of kaolinite by iron minerals and the effects on geopolymerization/ R.C. Kaze, L.M. Beleuk à Moungam, M.L. Fonkwe Djouka, A. Nana, E. Kamseu, U.F. Chinje Melo, C. Leonelli // The corrosion of kaolinite by

iron minerals and the effects on geopolymerization *Applies Clay Science*. – 2017. – Vol.138. – P.48-62. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.040>.

25. Schneider, M. Sustainable cement production — Present and future / M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio // *Cement Concrete Res.* – 2011. – Vol.41 – P. 642-650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.

26. Vafaei, Mostafa. Influence of calcium aluminate cement on geopolymerization of natural pozzolan/ Mostafa. Vafaei, Ali. Allahverdi // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Vol. 114. – 1 July 2016. – P. 290-296. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.204>.

27. WBG, 2019. Myanmar Economic Monitor: Building Reform Momentum. World Bank Group. <http://documents.worldbank.org/curated/en/326771560523871008/pdf/Building-Reform-Momentum.pdf>.

28. [Электронный ресурс]: [www.myanmarconch.com](http://www.myanmarconch.com). Дата обращения 02.05.2025.

29. WBG, 2015. Myanmar Economic Monitor: Staying the Course on Economic Reforms. World Bank Group.

30. IPSOS, 2013. Construction in Myanmar. IPSOS Business Consulting SA.

31. ADB, 2015. National Energy Efficiency and Conservation Policy, Strategy and Roadmap for Myanmar. TA-8356 MYA: Institutional Strengthening of National Energy Management Committee in Energy Policy and Planning. Asian Development Bank.

32. MOPF: Ministry of Planning and Finance. (2018). Myanmar statistical year- book. Available online: [https://www.mmsis.gov.mm/sub\\_menu/statistics/fileDb.jsp](https://www.mmsis.gov.mm/sub_menu/statistics/fileDb.jsp)

33. Thant Zin Tun. Emission reduction pathways for a sustainable cement industry in Myanmar/ Thant Zin Tun, S. Bonnet, S.H. Gheewala // *Sustainable Production and Consumption*. – 2021. – № 27. – P. 449. – 461. <https://doi.org/10.1016/j.spc.2021.01.016>

34. Bescher, Eric. Belitic Calcium Sulfoaluminate Cement: History, Chemistry, Performance, and Use in the United States/ Eric Bescher, John Kim // Conference: 1st International Conference on Innovation in Low Carbon Cement and Concrete Technology At: London, UK. [file:///C:/Users /User/Downloads/ Belitic CalciumSulfoaluminateCementHistoryChemistryPerformanceandUseintheUnitedS tates.pdf](file:///C:/Users/User/Downloads/BeliticCalciumSulfoaluminateCementHistoryChemistryPerformanceandUseintheUnitedStates.pdf)
35. Aranda, M.A.G. Sulfoaluminate cement/ M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre // Eco-Efficient Concrete. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. – 2013. – P. 488-522. [https://doi.org/10.1533/ 9780857098 993. 4.488](https://doi.org/10.1533/9780857098993.4.488).
36. Кузнецова, Т.В. Производство и применение сульфоалюминатных цементов/ Т.В. Кузнецова // Строительные материалы. – 2010. – №3. – С. 29-32.
37. Лузина, Т. Э. Исследование физико-механических свойств сульфоалюминатного цемента/ Т. Э. Лузина, Ф. Капустин // Уральский федеральный университет. – 2015. – С. 77-80.
38. Кузнецова, Т.В. Химия и технология расширяющихся и напрягающихся цементов/ Т.В. Кузнецова // М.: Обзорная информация ВНИИЭСМ. – 1980. – 30 с.
39. Zhang, G. Calcium sulphoaluminate cement used as mineral accelerator to improve the property of Portland cement at sub-zero temperature/ G. Zhang, Y. Yang, H. Yang, H. Li // Cement and Concrete Composites. – 2019. – Vol.106 (3). – 103452. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.103452>.
40. Lee, T. Effects of Accelerators and Retarders in Early Strength Development of Concrete Based on Low-Temperature-Cured Ordinary Portland and Calcium Sulfoaluminate/ T. Lee, J. Lee, H. Choi // Cement Blends, Materials. – 2020. – Vol. 13(7). – 1505.
41. Lee, T. Improving Marine Concrete Performance Based on Multiple Criteria Using Early Portland Cement and Chemical Superplasticizer Admixture/ T. Lee, J. Lee, J. Jeong // Materials. – 2021. –Vol. 14(17). – 4903.

42. Guo, C. Influence of calcium sulfoaluminate cement on early-age properties and microstructure of Portland cement with hydroxypropyl methyl cellulose and superplasticizer/ C. Guo, R. Wang // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 45. – 103470. <https://doi.org/10.1016/j.jobbe.2021.103470>.
43. Engbert, A. Templating effect of alginate and related biopolymers as hydration accelerators for calcium alumina cement - a mechanistic study/A. Engbert, J. Plank // Materials and Design. – 2020. – Vol. 195 (26). – August 2020. – 109054.
44. Sanfeliu, S.G. Hydration development and thermal performance of calcium sulfoaluminate cements containing microencapsulated phase change materials/ S.G. Sanfeliu, J.D. Zea-García, D. Londono-Zuluaga, I. Santacruz, A. G De la Torre, A.L. Kjøniksen // Cement and Concrete Research. – June 2020 –Vol. 132 – 106039. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.106039>.
45. Borštnar, M. Phase development and hydration kinetics of belite-calcium sulfoaluminate cements at different curing temperatures/ M. Borštnar, N. Daneu, S. Dolenc // Ceramics International. – December 2020. – Vol. 46(18). – P. 29421-29428. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.029>.
46. Goergens, J. In-situ XRD study of the temperature dependent early hydration of calcium aluminate cement ff in a mix with calcite/ J. Goergens, T. Manninger, F. Goetz-Neunhoeer // Cement and Concrete Research. – 2020. – Vol. 136. – October 2020. – 106160.
47. Astoveza, J. Iron-rich slag addition in ternary binders of Portland cement, aluminate cement and calcium sulfate/ J. Astoveza, R. Trauchessec, S. Migot-Choux, R. Soth, Y. Pontikes // Cement and Concrete Research. – 2021. – 106689.
48. Wu, Z. Improvement of Calcium Aluminate Cement Containing Blast Furnace Slag at 50°C and 315°C/ Z. Wu, H. Liu, X. Qu, G. Wu, X. Xing, X. Cheng, X. Ni // Front. Mater. – 2022. – January 2022. – 807596.
49. Ramanathan, S. Effect of calcium sulfoaluminate cement pre-hydration on hydration and strength gain of calcium sulfoaluminate cement-ordinary portland

cement mixtures/ S. Ramanathan, B. alee, P. Suraneni // Cement and Concrete Composites. – 2020. – Vol. 112. – September 2020. –103694. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103694>.

50. Kleib, J. Effect of calcium sulfoaluminate cements composition on their durability/ J. Kleib, G. Aouad, M. Benzerzour, M. Zakhour, N.E Abriak // Construction and Building Materials. – 2021. Vol. 307(9). – November 2021. – 124952.

51. Lv, L. Pre-hydration of calcium sulfoaluminate (CSA) clinker at different relative humidities/ L. Lv, B. Šavija, L. Li, H. Cui, N. Han, F. Xing // Cement and Concrete Research. – 2021. –Vol.144. – June 2021. – 106423.

52. Tambara, L.U.D. Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration/ L.U.D. Tambara, M. Cheriaf, J.C Rocha, A. Palomo, Fernández-Jiménez // Cement and Concrete Research. – 2019. Vol. 128. – November 2019. – 105953. DOI:[10.1016/j.cemconres.2019.105953](https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105953).

53. Cui, K. Mechanical properties and mechanism of nano-CaCO<sub>3</sub> enhanced sulphoaluminate cement-based reactive powder concrete/ K. Cui, D. Lau, Y. Zhang, J. Chang // Construction and Building Materials. – 2021. – Vol. 309 (22). – November 2021. – 125099.

54. Zajac, M. Hydration and performance evolution of belite ye'elinite ferrite cement/ M. Zajac, J. Skocek, C. Stabler, F. Bullerjahn, M. Ben Haha // Advances in Cement Research. – 2018. – Vol. 31. – P.124–137. DOI: [10.1680/jadcr.18.00110](https://doi.org/10.1680/jadcr.18.00110).

55. Ragozina, T.A. Interaction of calcium sulfate with aluminates at a temperature of 1200 ° C/ T. A. Ragozina // Journal of Applied Chemistry. – 1957. – Vol. 30 (11). – P. 1682-1688.

56. Yaxin, Tao. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement/ Tao. Yaxin, A.V. Rahul, Manu. K. Mohan, Geert. De. Schutter, Kim. Van. Tittelboom // Cement and Concrete Composites. – 2023. – Vol. 137. – March 2023. –104908. DOI:[10.1016/j.cemconcomp.2022.104908](https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104908).



57. Samchenko, S.V. Use sulfo-ferritic cements in construction/ S.V. Samchenko, D.A. Zorin // E3S Web of Conferences. – 2018. –Vol. 33. – P. 27.
58. Samchenko, S. Sulfoaluminate cements based on technogenic waste / S. Samchenko, Y. Krivoborodov, I. Burlov, S. Krivoborodova // 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018, Section: 26. Green Buildings Technologies and Materials. – 2018. – Vol. 18. – P. 341–348.
59. Budnikov, P.P. The role of calcium sulfate in the production of fast-hardening alumina cement belite based on substandard bauxite/ P.P. Budnikov, I.P. Kuznetsova // Proceedings of the Mendeleev Moscow Art Institute. – 1961. – Vol.36. – P. 129 - 132.
60. Kuznetsova, T.V. Aluminate and sulfoaluminate cements/ T.V. Kuznetsova // Moscow Stroyizdat. – 1986. – P. 208.
61. Niu, M. Preparation of alkali-free liquid accelerator based on aluminum sulfate and its accelerating mechanism on the hydration of cement pastes/ M. Niu, G. Li, J. Zhang, L. Ca // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 253. – August 2020. – 119246.
62. Samchenko, S.V. Formation of calcium aluminoferrites in the ternary  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  system during solid-phase reactions/ S.V. Samchenko, A.V. Korshunov A.V // Construction and Building Materials. – 2024. – Vol. 455.– 13 December 2024. – 139117. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2024.139117>.
63. Huang, Y. Belite-calcium sulfoaluminate cement prepared with phosphogypsum: influence of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and F on the clinker formation and cement performances/ Y. Huang, J. Qian, X. Kang, J. Yu, Y. Fan, Y. Dang, W. Zhang // Construct. Build. Mater. – 2019. – Vol. 203. – P. 432. – 442. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.01.112>.
64. Isteri, V. Ferritic calcium sulfoaluminate belite cement from metallurgical industry residues and phosphogypsum: clinker production, scale-up, and microstructural characterization/ V. Isteri, K. Ohenoja, T. Hanein, H. Kinoshita, H. Kletti, C. Rößler, P. Tanskanen, M. Illikainen, T. Fabritius // Cement Concr. Res. – 2022. – Vol.154. – Article 106715.

65. Trauchessec, R. Hydration of ordinary Portland cement and calcium sulfoaluminate cement blends/ R. Trauchessec // *Cement and Concrete Composites*. – 2015. – Vol. 56. – P.106–114.
66. Arjunan, P. Sulfoaluminate-belite cement from low calcium fly ash and sulfur-rich and other industrial by products/ P. Arjunan, M.R. Silsbee, M.R. Della // *Cement and Concrete Research*. –1999. –Vol. 29. – №8. – P.1305-1311.
67. KyJuenger, M.C.G., et al. Advances in alternative cementitious binders/ M.C.G. Juenger // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 41. – №12. – P.1232–1243.
68. Valenti, G. High-temperature synthesis of calcium sulphoaluminate from phosphogypsum/ G. Valenti, L. Santoro, R. Garofano // *Thermochim. Acta*. – 1987. – Vol. 113. – P. 269–275.
69. Кузнецова, Т.В. Алюминатные и сульфоалюминатные цементы/ Т. В. Кузнецова// М.: Стройиздат. – 1986. – 208 с.
70. Galan, I. Phase compatibility in the system  $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SO}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$  and the effect of partial pressure on the phase stability/ I. Galan, T. Hanein, A. Elhoweris, M.N. Bannerman, F.P Glasser // *Industry Engineering Chemical Research*. – 2017. – Vol. 56. – №9. – P. 2341–2349.
71. Khessaimi, Y.El. Solid-state synthesis of pure ye'elimite/ Y. El. Khessaimi, Y. El. Hafiane, A. Smith, R. Trauchessec, C. Diliberto, A. Lecomte // *J. Europe Ceramic Society*. – 2018. – Vol. 38. – №9. – P.3401–3411.
72. Shen, Y. Calcium sulphoaluminate cements made with phosphogypsum: production issues and material properties/ Y. Shen, J. Qian, J. Chai, Y. Fan // *Cement and Concrete Composites*. – 2014. – Vol. 48. – P. 67–74.
73. Yao, X. Effect of CaO content in raw material on the mineral composition of ferric-rich sulfoaluminate clinker/ X. Yao, S. Yang, H. Dong, S. Wu, X. Liang, W. Wang // *Construct. Build. ater*. – 2020. – Vol. 263. – Article 120431. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120431>
74. Cuesta, A. Structure, atomistic simulations, and phase transition of stoichiometric ye'elimite/ A. Cuesta, A.G. De La Torre, E.R. Losilla, V.K. Peterson,

P. Rejmak, A. Ayuela, C. Frontera, M.A.G Aranda // Chemical Materials. 2013. – Vol. 25. – P. 1680-1687.

75. Cuesta, A. Pseudocubic crystal structure and phase transition in doped ye'elimite/ A. Cuesta, A.G De La Torre, E.R. Losilla, L. Santacruz, M.A.G Aranda // Crystal Growth Design. – 2014. – Vol. 14. – P. 5158-5163.

76. Odler, Ivan. Expansive cements. Type K expansive cement/ Odler. Ivan // Special Inorganic Cements. – 2000. – P. 325-326.

77. Деревянко, В. Н. Производство сульфоалюминатных цементов/ В. Н. Деревянко, Н. В. Кондратьева, Т. С. Курятник // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – 2015. – Вип. 57. – С.84-91.

78. Ma, S. Alite-ye'elimite cement: synthesis and mineralogical analysis/ S. Ma, R. Snellings, X. Li, X. Shen, K.L. Scrivener // Cem. Concr. Res. – 2013. – Vol. 45. – P.15–20.

79. Xuerun, Li. Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide/ Xuerun. Li, Yu. Zhang, Xiaodong. Shen, Qianqian. Wang, Zhigang. Pan // Cement and Concrete Research. – 2014. – Vol. 55. – P.79-87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.006>.

80. Pooni, J. Novel use of calcium sulfoaluminate (CSA) cement for treating problematic soils/ J. Pooni, D. Robert, F. Giustozzi, S. Setunge, Y.M. Xie, J. Xia // Construct. Build. Mater. – 2020. – Vol. 260. – 120433. DOI:[10.1016/j.conbuildmat.2020.120433](https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120433).

81. Shen, X. High-strength Portland Cement Clinker and Preparation Method/ X. Shen, X. Li, J. Xu, W. Xu, Y. Zhang, Y. Zhou // Nanjing University of Technology. Peop. Rep. China. – 2013. – P.10.

82. Scrivener, K.L. Hydration of cementitious materials, present and future/ K.L. Scrivener, A. Nonat // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41. – №7. – P.651-665.

83. Mobili, A. Calcium sulfoaluminate and alkali-activated fly ash cements as alternative to Portland cement: study on chemical, physical mechanical, and durability properties of mortars with the same strength class/ A. Mobili, A. Telesca,

M. Marroccoli, F. Tittarelli, Telesca. Antonio, Milena. Marroccoli, Francesca. Tittarelli // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 246. – 118436.

84. Aranda, M.A.G. Sulfoaluminate cement in Eco-efficient concrete/ M.A.G Aranda, A.G. De la Torre // PachecoTorgal, F. Ed.; Jalali, S. Ed. Labrincha, J. Ed. Woodhead Publ. Cambridge. – 2013. – P. 488-522.

85. Бакеев, Д.В. Технология сульфатсодержащего цемента на низкоалюминатном сырье: диссертация ... кандидата технических наук: 05.17.11 / Д.В. Бакеев // [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. Москва. – 2010. – 190 с.

86. Баженова, С.И. Высококачественные бетоны с использованием отходов промышленности/ С.И. Баженова, Л.А. Алимов // *Вестник МГСУ*. – 2010. – № 1. – С.226-230.

87. Lan, W. Hydration of calcium sulphoaluminate cements/ W. Lan, F.P. Glasser // *Advances in Cement Research*. –1996. – Vol.31. – №8. – P.127–134.

88. Winnefeld, F. Hydration of calcium sulfoaluminate cements Experimental findings and thermodynamic modeling/ F. Winnefeld, F.B. Lothenbach // *Cement and Concrete Research*. – 2010. – Vol.40. – №8. – P.1239-1247.

89. Bullerjahn, F. Hydration reactions and stages of clinker composed mainly of stoichiometric ye'elimite/ F. Bullerjahn, E. Boehm - Courjault, M. Zajac, M. Ben Haha, K. Scrivener // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – Vol. 116. – P. 120-133.

90. Ben, Haha. M. Advances in understanding ye'elimite-rich cements/ M. Ben. Haha, F. Winnefeld, A. Pisch // *Cement and Concrete Research*. – 2019. – Vol. 123. – 105778.

91. Kramar, S. Use of fly ash and phosphogypsum for the synthesis of belite-sulfoaluminate clinker/ S. Kramar, L. Z̃ibret, E. Fidanchevska, V. Jovanov, B. Angjusheva, V. Ducman // *Materials Construction*. – 2019. – Vol. 333. – № 69. – P. 176.

92. Álvarez-Pinazo, G. In-situ early-age hydration study of sulfo-belite cements by synchrotron powder diffraction// G. Álvarez-Pinazo, A.uesta, M. García-Maté, I. Santacruz, E.R. Losilla, S.G Sanfélix, F. Fauth, M.A.G Aranda, A.G. De la Torre // Cement and Concrete Research. – 2014. – Vol. 2014. – P. 12–19.
93. Sharma, Raju. Microstructural characteristics and CO<sub>2</sub> uptake of calcium sulfoaluminate cement by carbonation curing at different water-to-cement ratios/ Raju. Sharma, Hyeju. Kim, Nam Kon. Lee, Jung-Jun. Park, Jeong. Gook Jang // Cement and Concrete Research. – 2023. – Vol. 163. – January 2023. – 107012. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2022.107012>.
94. Lisa, E. Water-to-cement ratio of calcium sulfoaluminate belite cements: Hydration, setting time, and strength development/ E. Lisa, Kimberly. Burris, E. Kurtis // Cement. – 2022. – Vol. 8. – June 2022. – 100032. <https://doi.org/10.1016/j.cement.2022.100032>
95. Ali, M.M. Studies on the formation kinetics of calcium sulphoaluminate/ M.M Ali, S. Gopal., S.K Handoo// Cement & Concrete Research. – 1994. – Vol. 24 (4). – P. 715-720. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(94\)90196-1](https://doi.org/10.1016/0008-8846(94)90196-1).
96. Ben, Haha. M. Advances in understanding ye'elinite-rich cements/ M. Haha. Ben, F. Winnefeld, A. Pisch // Cem. Concr. – 2019. – Res.23.
97. Li, W. Investigation on water and fertilizer retention properties of hydrated sulphoaluminate cement pastes modified by bentonite for porous ecological concrete/ W. Li, Q. Zhang, L. Li, Y. Li, H. Zhang, L. Lu // Case Stud. Constr. – 2023. – Mat. 18.
98. Martin, L.H.J. Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement/ L.H.J. Martin, F. Winnefeld, C.J. Mueller, B. Lothenbach // Cem. Concr. – 2015. – Comp.62. – P. 204-211.
99. Tang, S.W. Hydration stage identification and phase transformation of calcium sulfoaluminate cement at early age/ S. W. Tang, H. G. Zhu, Z. J. Li, E. Chen, Y. Shao // Constr. Build. – 2015. – Mater. 75. – P. 11-18.

100. Berger, S. Influence of a thermal cycle at early age on the hydration of calcium sulphoaluminate cements with variable gypsum contents/ S. Berger, C.C.D. Coumes, P. Le Bescop, D. Damidot // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Vol. 2. – № 41. – P. 149–160.
101. Zhang, L. Hydration of calcium sulfoaluminate cement at less than 24 h/ L. Zhang, F.P. Glasser // *Advances in Cement Research*. – 2002. – Vol. 4. – № 14. – P.141–155.
102. Zhang, L. Investigation of the microstructure and carbonation of CSA-based concretes removed from service/ L. Zhang, F.P. Glasser // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Vol. 12. – № 35. – P. 2252–2260.
103. Ramanathan, S. Effect of calcium sulfoaluminate cement pre-hydration on hydration and strength gain of calcium sulfoaluminate cement-ordinary portland cement mixtures/ S. Ramanathan, Balee, P. Suraneni // *Cement and Concrete Composites*. – 2020. – Vol.112. – September 2020. – Vol. 112. – 03694.
104. Astoveza, J. Iron-rich slag addition in ternary binders of Portland cement, aluminate cement and calcium sulfate/ J. Astoveza, R. Trauchessec, S. Migot-Choux, R. Soth, Y. Pontikes // *Cement and Concrete Research*. – 2021. – 106689.
105. Wu, Z. Improvement of Calcium Aluminate Cement Containing Blast Furnace Slag at 50 °C and 315 °C/ Z. Wu, H. Liu, X. Qu, G. Wu, X. Xing, X. Cheng, X. Ni // *Front. Mater.* – 2022. – January 2022. – 807596.
106. Dová, M. Heat evolution and mechanism of hydration in CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SO<sub>3</sub> system/ M. Dová, M. Palou, V. Kovár // *Ceramics Silikaty*. – 2005. – Vol. 2. – № 49. – P. 1084–1085.
107. Jansen, D. The hydration of nearly pure ye'elimite with a sulfate carrier in a stoichiometric ettringite binder system. Implications for the hydration process based on in-situ XRD, 1H-TD-NMR, pore solution analysis, and thermodynamic modeling/ D. Jansen, J. J. Wolf, N. Fobbe // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 127. – 105923.

108. Zhang, Y. Microstructural evolution of aluminum hydroxide gel during the hydration of calcium sulfoaluminate under different alkali concentrations/ Y. Zhang, J. Chang // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol. 180. – P. 655-664.
109. Tambara, L.U.D. Effect of alkalis content on calcium sulfoaluminate (CSA) cement hydration// L.U.D Tambara, M. Cheriaf, J.C Rocha, A. Palomo, A. Fernández-Jiménez // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 128. – 105953
110. Padilla-Encinas, P. Calcium Sulfoaluminate clinker hydration at different alkali concentrations/ P. Padilla-Encinas, A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, A. Fernández-Jiménez // *Cement and Concrete Research*. – 2020. – Vol. 138. – 106251.
111. Shen, Y. Influence of ternesite on the properties of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash/ Y. Shen, X. Chen, W. Zhang, X. Li, J. Qian // *Construction and Building Materials*. – 2018. – Vol.123. – P. 221-229.
112. Gao, D. Effect of ground granulated blast furnace slag on the properties of calcium sulfoaluminate cement/ D. Gao, Y. Meng, L. Yang, J. Tang, M. Lv // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 227. – 116665
113. Torrens-Martí 'n, D. Hydration of calcium aluminates and calcium sulfoaluminate studied by Raman spectroscopy [J]/ D. Torrens-Martí 'n, L. Fernandez-Carrasco, S. Martí 'nez Ramí 'rez // *Cement Concr Res*. – 2013. – Vol. 47. – P. 43-50.
114. International Energy Agency (IEA) & World Business Council on Sustainable Development's (WBCSD) Cement sustainability Initiative (ICE), Technology Roadmap. Low-Carbon Transition in the Cement Industry, (2018).
115. Zeng, L. Accelerated early age hydration of cement pastes blended with sulphoaluminate expansive agent/ L. Zeng, S. Zhao, W. Wang, M. Qiao, J. Hong, Ran. Qianping. et al // *J Adv Concr Technol*. – 2021. – Vol. 19(6). – P. 65-67.
116. Glasser, F.P. High-performance cement matrices based on calcium sulfoaluminate-belite compositions/ F.P. Glasser, L. Zhang. // *Cem. Concr. Res*. – 2001. – Vol. 31. – P. 1881–1886.



117. Buzzi, L. Investigation on high-performance concrete based on calcium sulfoaluminate cement/ L. Buzzi, F. Canonico, P. Schöffel // XIII International Congress on the Chemistry of Cement, Madrid. – 2011. – P. 152–158.
118. Taylor H.F.W, Cement Chemistry, 2nd ed./ H.F.W. Taylor // Thomas Telford, London. – 1997.
119. Martín-Sedeño, M.C. Aluminum-rich belite sulfo-alulminate cements: clinkering and early age hydration, / M.C. Martín-Sedeño, A.M.J. Cuberos, A.G. De la Torre, G. Álvarez-Pinazo, L.M. Ordóñez, M. Geteshki, M.A.G. Aranda // Cem. Concr. Res. – 2010. – Vol. 40. – P. 359–369. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.11.003>.
120. Buzzi, L. High-performance and low-CO<sub>2</sub> cements based on calcium sulfoaluminate/ L. Buzzi. F. Canonico, A. Telesca, G.I. Valenti // ZKG Int. – 2010. – Vol.63(5). – P. 39–45.
121. Garcia-Mate, M. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash/ M. Garcia-Mate. M, A.G. De la Torre, L. Leon-Reina, M.A.G Aranda, I. Santacruz // Cem. Concr. Res. – 2013. – Vol. 54. – P.12-20.
122. Li, G. S. Formation and hydration of low CO<sub>2</sub> cements based on belite, calcium sulfoaluminate and calcium aluminoferrite/ G.S. Li, G. Walenta, E. Gartner // Proceedings of the 12th ICCI. Canada. Montreal. – 2007. – P. 9-12.
123. Chen, I.A. Synthesis and hydration of calcium sulfoaluminate-belite cements with varied phase compositions/ I.A. Chen, M.C.G. Juenger // J. Materials Sciences. – 2011. – Vol. 46. – P. 2568-2577.
124. Bullerjahn, F. Effect of raw mix design and of clinkering process on the formation and mineralogical composition of (ternesite) belite calcium sulphoaluminate ferrite clinker/ F. Bullerjahn, D. Schmitt, M. Ben Haha // Cement and Concrete Research. – 2014. – Vol. 59. – P.87–95.
125. Álvarez-Pinazo, G. Hydration of belite–ye’elimite–ferrite cements with different calcium sulfate sources/ G. Álvarez-Pinazo, I. Santacruz, M.A.G. Aranda, A.G. De la Torre // Advances in Cement Research. – 2016. – Vol. 26. – P. 529–543.

126. Deschner, F. Effect of temperature on the hydration of Portland cement blended with siliceous fly ash/ F. Deschner, B. Lothenbach, F. Winnefeld, J. Neubauer // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – Vol. 52. – P. 169–181.
127. Elkhadiri, I. The effect of curing temperature on sulphate-resistant cement hydration and strength/ I. Elkhadiri and F. Puertas // *Construction and Building Materials*. – 2008. – Vol. 22. – P. 1331-1341.
128. Jeong, Y. The effect of elevated curing temperatures on high ye'elinite calcium sulfoaluminate cement mortars/ Y. Jeong, C.W. Hargis, H. Kang, S.C. Chun, J. Moon // *Materials*. – 2019. – Vol. 12. – P. 1072.
129. GOST 20472-2006. Sulphoaluminate cement. The state bureau of quality and technical supervision, PRC. – 2006.
130. Chen, I.A. Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements/ I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger // *Cement Concr. Res.* – 2012. – Vol. 42. – P. 51-60.
131. Zajac, M, Hydration and performance evolution of belite ye'elinite eferite cement/ M. Zajac, J. Skocek, C. Stabler, F. Bullerjahn, M. Ben. Haha // *Advances in Cement Research*. – 2018. – Vol. 31. – P.124–137.
132. Garcia-Mat'e, M. Rheological and hydration characterization of calcium sulfoalumnate cement V.K. Shenbagam and P. Chaunsali/ M. Garcia-Mate, I. Santacruz, A.G. De La Torre, L. Leon – Reina, M. A.G. Aranda // *Cement and Concrete*. – 2022. – Vol.128. – 10444411.
133. Telesca, A. A. hydration study of various calcium sulfoaluminate cements/ A. Telesca, M. Marroccoli, M. L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro // *A Cement Concr. Compos.* – 2014. – Vol. 53. – P. 224–232, <https://doi.org/10.1016/j.>
134. Zivica, V. Properties of blended sulfoaluminate belite cement/ V. Zivica // *Constr. Build. Mater.* – 2000 – Vol. 14. – P. 433-437.
135. Zhang, L. Microstructure and Performance of Calcium Sulfoaluminate Cements/ L. Zhang // *University of Aberdeen*. – 2000.

136. Winnefeld, F. Influence of calcium sulfate and calcium hydroxide on the hydration of calcium sulfoaluminate clinker/ F. Winnefeld, S. Barlag // ZKG Int. – 2009. – Vol. 12. – P. 42-53.

137. Winnefeld, F. Calorimetric and thermogravimetric study on the influence of calcium sulfate on the hydration of ye'elimite/ F. Winnefeld, S. Barlag // J. Therm. Anal. Calorim. – 2010. – Vol. 101. – P. 949-957, [https://doi.org/ 10.1007/s10973-009-0582-6](https://doi.org/10.1007/s10973-009-0582-6).

138. Sahu, S. Hydration behaviour of sulphoaluminate belite cement in the presence of various calcium sulphates/ Sahu. S, Havlica. J, Tomkov. V, Majling J // Thermochim. Acta. – 1991. – Vol. 175. – P. 45-52.

139. Winnefeld, F. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements/ F. Winnefeld, L.H.J. Martin, C.J. Müller, B. Lothenbach // Construct. Build. Mater. – 2017. – Vol. 155. – P. 154-163, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217>.

140. Chen, I.A. Understanding expansion in calcium sulfoaluminate-belite cements/ I.A. Chen, C.W. Hargis, M.C.G. Juenger // Cement Concr. Res. – 2012. – Vol. 42. – P. 51-60.

141. Glasser, F.P. High-Performance Cement Matrices Based on Calcium Sulfoaluminate - Belite Compositions/ F. P. Glasser, L. Zhang // Cem. Concr. – 2001. – Vol. 31. – Issue 12. – P.1881-1886.

142. Hargis, C.W. Early age hydration of calcium sulfoaluminate (synthetic ye'elimite,  $C_4A_3\check{S}$ ) in the presence of gypsum and varying amounts of calcium hydroxide/ Hargis. C.W, A.P. Kirchheim, P.J.M Monteiro, E.M Gartner // Cement Concr. Res. – 2013. – Vol.48. – P.105-115, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.03.001>.

143. Mehta, P.K. Mechanism of expansion associated with ettringite formation/ P.K. Mehta // Cement Concr. Res. – 1973. – Vol. 3. – P.1-6. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(73\)90056-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(73)90056-2).

144. Rungchet, A. Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate – belite cement from marble sludge waste/ A. Rungchet, P. Chindaprasirt, K. Pimraksa // J. Clean. – 2016. – Prod. 115. – P. 73-283.
145. Mingfang, Ba. Effects of secondary aluminum ash sintered ground powder on properties of calcium sulfoaluminate cement based grouting materials/ Ba. Mingfang, Xia. Jialie, Ma. Xiao, Ma. Hongrui, Ren Xuanze, Lin Ren, Shen Yinong // Cement Concr. – 2025. – Mat. 462. – 140015.
146. Guan, Y et al. Experimental study and field application of calcium sulfoaluminate cement for rapid repair of concrete pavements/ Y. Guan et al // Front. Struct. Civ. – 2017. – Eng. 11(3). – P. 338-345.
147. Li, G et al. Improvement of workability and early strength of calcium sulfoaluminate cement at various temperature by chemical admixtures/ G.Li. et al // Constr. Build. – 2018. – Mater. 160. – P. 427-439.
148. Qin, L. Potential application of Portland cement-calcium sulfoaluminate cement blends to avoid early age frost damage/ L. Qin, X. Gao, A. Zhang // Constr. Build. – 2018. – Mater. 190. – P. 363-372.
149. Huang, G et al. Hydration reaction and strength development of calcium sulfoaluminate cement-based mortar cured at cold temperatures/ G. Huang et al // Constr. Build. – 2019. – Mater. 224. – P. 493-503.
150. Ballou, M. Rapid-Setting Cement in Shotcrete/ M. Ballou // in shotcrete magazine. – 2013. – P. 46-47.
151. Cheung, J et al. Impact of admixtures on the hydration kinetics of Portland cement/ J. Cheung et al // Cem. Concr. – 2011. – Res. 41 (12). – P.1289-1309.
152. Bishop, M. Cement hydration inhibition with sucrose, tartaric acid, and lignosulfonate/ M. Bishop, A.R. Barron // Analytical and spectroscopic study, Ind. Eng. Chem. – 2006. – Res. 45 (21). – P. 7042-7049.
153. Young, J.F. A review of the mechanisms of set-retardation in portland cement pastes containing organic admixtures/ J.F. Young // Cem. Concr. – 1972. – Res. 2 (4). – P. 415-433. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(72\)90057-9](https://doi.org/10.1016/0008-8846(72)90057-9)

154. Spiratos, N t al. Superplasticizers for concrete: fundamentals/ N.t.al. Spiratos // technology, and practice. – 2003.
155. Потапова, Е.Н. Технология сухих строительных смесей. Материалы для производства сухих строительных смесей/ Е. Н. Потапова // М: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2020. – 156 с.
156. García-Maté, M et al.Tailored setting times with high compressive strengths in bassanite calcium sulfoaluminate eco-cements/ M. García-Maté // Cem. Concr. – 2016. – Vol. 72. – P. 39-47.
157. Yu, J et al. Effect of ettringite seed crystals on the properties of calcium sulphoaluminate cement/ J. Yu et al // Constr. Build. – 2019. – Mater. 207. – P. 249-257.
158. Zhang, G. Effects of superplasticizers and retarders on the fluidity and strength of sulphoaluminate cement/ G. Zhang, G. Li, Y. Li // Constr. Build. – 2016. – Mater. 126. – P. 44-54. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.019>.
159. Li, L. Influence of polymer latex on the setting time, mechanical properties and durability of calcium sulfoaluminate cement mortar/ L. Li, R. Wang, Q. Lu // Constr. Build. – 2018. – Mater. 169. – P. 911-922.
160. Burris, L.E. Influence of set retarding admixtures on calcium sulfoaluminate cement hydration and property development/ L.E. Burris, K.E. Kurtis // Cem. Concr. – 2018. – Res. 104. – P. 105-113.
161. Gwon, S. Combined effects of set retarders and polymer powder on the properties of calcium sulfoaluminate blended cement systems/ S. Gwon, S. Jang, M. Shin // material. – 2018. – Vol. 11 (5). – P. 825. <https://doi.org/10.3390/material11050825>.
162. Hu, Y et al, Influence of borax and citric acid on the hydration of calcium sulfoaluminate cement/ Y. Hu et al // Chem. – 2017. – Vol. 71 (10). – P. 1909-1919.
163. Zajac, M et al, Effect of retarders on the early hydration of calcium-sulpho aluminate (CSA) type cements/ M. Zajac et al // Cem. Concr. – 2016. – Vol. 84. – P. 62-75.

164. Coumes, C.C.D. et al. Combined effects of lithium and borate ions on the hydration of calcium sulfoaluminate cement/ C.C.D. Coumes et al // Cem. Concr. – 2017. – Vol. 97. – P. 50-60.
165. Jeong, Y. Effect of calcium carbonate fineness on calcium sulfoaluminate-belite cement/ Y. Jeong, C.W. Hargis, S. Chun, J. Moon // Material. – 2017. – Vol.10. – P. 6-10. <https://doi.org/10.3390/ma10080900>.
166. Pelletier-Chaignat, L. Beneficial use of limestone filler with calcium sulphoaluminate cement/ L. Pelletier-Chaignat, F. Winnefeld, B. Lothenbach, C.J. Müller // Constr. Build. – 2012. – Mater. 26. – P. 619-627.
167. Martin, L.H.J. Contribution of limestone to the hydration of calcium sulfoaluminate cement/ L.H.J. Martin, F. Winnefeld, C.J. Müller, B. Lothenbach // Cem. Concr. – 2015. – Compos. 62. – P. 204-211, <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2015.07.005>.
168. Yudong, Xi. Improved ettringite stabilization by calcium carbonate and calcium nitrate additions in ternary PC-CSA-C\$ systems/ Xie. Yudong, Qian. Chunxiang // Cement and Concrete Research. – 2024. – Vol. 175. – January 2024. – 107383. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107383>
169. Ma, B. Enhancing the addition of fly ash from thermal power plants in activated high belite sulfoaluminate cement/ B. Ma, X. Li, X. Shenn, Y. Maon, H. Huang // Constr. Build. Mater. – 2014. – Vol. 51. – P. 261-266, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.099>.
170. García, M. Hydration studies of calcium sulfoaluminate cements blended with fly ash, Cem/ M. García, A.G De la Torre, L. León - Reina, M.A.G. Aranda, I. Santacruz // Concr. Res. – 2013. – Vol. 54. – P. 12–20.
171. Shi, C. New cements for the 21st century: The pursuit of an alternative to Portland cement/ C. Shi, A. Jiménez, A.F. Palomo // Cement and Concrete Research. – 2011. – T. 41. – № 7. – P. 750-763.
172. Hemalatha, T. A review on fly ash characteristics – Towards promoting high volume utilization in developing sustainable concrete / T. Hemalatha, A. Ramaswamy // Journal of Cleaner Production. – 2017. – T. 147. – P. 546-559.

173. Haha, M. Ben. Influence of slag chemistry on the hydration of alkali-activated blast-furnace slag / M. Ben Haha, G. Lothenbach, B. Le Saout, F. Winnefeld // Cement and Concrete Research. – 2011. – T. 41. – № 3. – P. 301-310.

174. Pera, J. Acceleration of Slag Cement Hydration by Calcium Sulfoaluminate Cement/ J. Pera, J. Ambroise, A. Bouamrane, M. Boulet. (URL: <https://iccc-online.org/fileadmin/gruppen/iccc/proceedings/12/pdf/fin00124.pdf>. date of application: 26.03.2023)

175. Seo, J. Carbonation of calcium sulfoaluminate cement blended with blast furnace slag, Cem/ J. Seo, S. Kim, S. Park, H.N. Yoon, H.K Lee // Concr. Compos. – 2021. – Vol. 118. – P. 103918. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2020.103918>.

176. Yoon, H.N. Hydration of calcium sulfoaluminate cement blended with blast - furnace slag/ H.N. Yoon, J. Seo, S. Kim, H. K. Lee, S. Park // Constr. Build. Mater. – 2021. – Vol. 268. – 121214.

177. Samchenko, S.V. Doan Tung Lam Nguyen, Shvetsova V.A., Dien Vu Kim. Influence of complex additives based on sulfoaluminate cement on the properties of composite binder/ S.V. Samchenko, Tung Lam Nguyen. Doam, V.A. Shvetsova // E3S Web of Conferences. – 2023. – Vol. 403. – 03006.

178. Ahmad, Alzaza, Katja Ohenoja, Visa Isteri, Theodore Hanein, Daniel Geddes, Minna Poikelispää, Mirja Illikainen. Blending eco-efficient calcium sulfoaluminate belite ferrite cement to enhance the physico–mechanical properties of Portland cement paste cured in refrigerated and natural winter conditions// Alzaza. Ahmad, Ohenoja. Katja, Isteri. Visa, Hanein. Theodore, Geddes. Daniel, Poikelispää. Minna, Illikainen. Mirja // Cement and Concrete Composites. – Vol. 129. – May 2022. – 104469. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2022.104469>.

179. Park, S. Hydration characteristics of calcium sulfoaluminate (CSA) cement - portland cement blended pastes/ S. Park, Y. Jeong, J. Moon, N. Lee // Build. Eng. – 2021. – Vol. 34. – 101880. <https://doi.org/10.1016/j.job e.2020.101880>



180. Bertola, F. Influence of the amount of calcium sulfate on physical/mineralogical properties and carbonation resistance of CSA-based cements / F. Bertola, D. Gastaldi, S. Irico, G. Paul, F. Canonico Cement and Concrete Research. – 2022. – Vol. 151. – January 2022. – 106634. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106634>
181. Guo, R. Present situation of high value recycling technology of aluminum ash/ R. Guo, X.Z. Liu, Q.D. Li, X.M. Yi // Inorg. Chem. Ind. – 2017. Vol. 49. – P.12-15.
182. Xing, X.J. Review on development on the utilization of aluminum dross. X.J. Xing, Y.D. Wu // Environ. Eng. – 2021. – Vol. 39. – P.148-152.
183. Пухаренко, Ю.В. Вяжущие системы на основе солевого шлака/ Ю.В. Пухаренко, С.А. Черевко // Строительные материалы. – 2016. – № 8. – С. 60-62. DOI: <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2016-740-8-60-62>.
184. Shaoyan, Hu. Research on the Preparation Parameters and Basic Properties of Premelted Calcium Aluminate Slag Prepared from Secondary Aluminum Dross/ Hu. Shaoyan, Wang. Deyong, Hou. Dong, Zhao. Wei, Li. Xianglong, Qu. Tianpeng, Zhu. Qingde // Materials. – 2021. – Vol. 14(19). – 5855. <https://doi.org/10.3390/ma14195855>.
185. Селянин, И.Ф. Ресурсо- и экологосберегающие технологии производства вторичных алюминиевых сплавов/ И.Ф. Селянин, В.Б. Деев, А.В. Кухаренко // Известия вузов. Цветная металлургия. – 2015. – № 2. – С. 20-25.
186. Бутт, Ю. М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов/ Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев // М: Высшая школа. – 1973. – 504 с.
187. Макаров, Н.А. Практикум по технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов: учеб. пособие / Н. А. Макаров, Е. Н. Потапова, Д. О. Лемешев, А. И. Захаров, И. Н. Тихомирова, А. В. Беляков // Под ред. Н.А. Макарова. – Москва; Вологда: Инфра-Инженерия. – 2025. – 288 с.

188. ГОСТ 30744-2001. Цементы. Методы испытаний с использованием полифракционного песка: дата введения 2002-03-01. Изд. официальное. М.: Госстрой России, ГУП ЦПП. – 2001. – 30 с.
189. ГОСТР 58277-2018 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний. – м.: ФГУП «Стандартинформ». – 2019. – 18 с.
190. Трибушевский Л.В. Инновационные технологии переработки окисленных отходов алюминия / Л. В. Трибушевский [и др.] // Минск : БНТУ. – 2023. – 139 с.
191. Фомин, Б. А. Металлургия вторичного алюминия/ Б. А. Фомин, В. И. Москвитин, С. В. Махов // М.: ЭКОМЕТ. – 2004. – 240 с.
192. Лысенко, А. П. Задачи и перспективы переработки окисдно-солевых отходов вторичной металлургии алюминия/ А. П. Лысенко, Д. С. Пузанов // Вестник МГОУ. Сер. Техника и технологии. – 2011. – № 3. – С. 10-14.
193. Шешуков, О.Ю. Стабилизация рафинировочных шлаков путем корректировки их фазового состава / О. Ю. Шешуков [и др.] // Сталь. – 2016. – № 5. – С. 12-15.
194. Лысенко, А. П. Использование комплексной технологии переработки шлаков алюминиевой промышленности для последующего раскисления стали/ А. П. Лысенко, Е. А. Шевченко // Цветные металлы. – 2020. – № 3. – С. 63-67
195. Лысенко, А. П. Переработка низкосортного глинозема для получения раскислителей стали в алюминиевых электролизерах/ А. П. Лысенко, Р. С. Сельницын // Цветные металлы. – 2015. – № 3. – С. 14-19.
196. Кудрин, В. А. Теория и технология производства стали / В. А. Кудрин // М.: Мир. – 2003. – 528 с.
197. Пономарева, О. С. Диверсификация производства: использование отходов производства вторичного алюминия в доменной печи при выплавке глиноземистых шлаков/ О. С. Пономарева, Е. С. Махоткина // Молодой

ученый. – 2016. – № 14 (118). – С. 163-166. URL: <https://moluch.ru/archive/18/32742/>.

198. Netinger Grubešsa, I. Applications of steel slag in civil engineering/ I. Netinger Grubešsa, I. Barišić, A. Fucic, S. Bansode // Characteristics and Uses of Steel Slag in Building Construction. – 2016. – P.67-82.

199. 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.

200. 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. – Том 36. – № 3(252). – С. 144-146.

201. Glasser, F. P. Anion substitution and structure of  $C_{12}A_7$ / F. P. Glasser, L. S. Dent-Glasser // Ceram. Society. – 1964 – Vol. 47(2). – P.105-106.

202. Timachev, V.V. La non-stoechiometrie des solution solides de  $C_{11}A_7 \cdot CaF_2$  et lenrz proprietes/ V.V. Timashev, A.P. Ossokine, E.A. Nikolskiy, E.N. Potapova // In 7me Cong. Intern. de la chemie des ciments. P.: Ed. Sep-tima. – 1980. – Vol.4. – P. 421-425.

203. Потапова Е.Н. Наследование структурных особенностей материалов на разных стадиях производства портландцементного клинкера и их влияние на качество цемента: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.11 / Е.Н. Потапова // [Место защиты: Рос. хим.-технол. ун-т им. Д.И. Менделеева]. Москва. – 2009. – 502 с.

204. Атакузиев, Т. А. Влияние примесей на процессы образования сульфоалюмината кальция и его твердение/ Т. А. Атакузиев, Г. А. Таирова // СПб.: Изд-во ЦПО «Информатизация образования», 2000. – т. I. – С. 210-213.

205. Атакузиев, Т. А. Сульфоминеральные цементы на основе фосфогипса/ Т. А. Атакузиев, Ф. М. Мирзаев // Ташкент: ФАН Узб. ССР. – 1979. – С. 151.

206. Мамыкин, П. С. Кинетика образования силикатов в системе  $\text{CaO} - \text{SiO}_2$ / П. С. Мамыкин, С. Г. Златкин // Журнал физической химии. – 1937. – Т.9. – №3. – С. 393-406.
207. Потапова, Е. Н. Интенсификация процесса алитообразования в оксидно-солевых расплавах [Текст]: дис ... канд. техн. наук: 05.17.11/ Потапова Екатерина Николаевна // М. – 1983. – 271 с.
208. 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>.
209. 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. – Том 36. – № 3(252). – С. 106-108.
210. 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. – Том 38. – № 2. – С. 57-59.
211. 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.
212. Мин Хеин Хтет. Свойства сульфатированных цементов на основе промышленных отходов/ Мин Хеин Хтет, Тхет Наинг Мьинт, Чжо Мьо 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.

213. Butt, Y.M., Timashev V.V., Osokin A.P. The mechanism of clinker formation processes and the modification of its structure/ Y.M. Butt, V.V. Timashev, A.P. Osokin // VI International. Congress on Cement Chemistry. Moscow. – 1974. – September 1974.

214. Timashev, V.V. The Kinetics of Clinker formation the structure and composition of clinker and its phases/ V.V. Timashev // Proceedings of the 7th International Congress on Chemistry of Cement, Paris. – 1980. – 1, 1-3/1-3/20.

215. Ludwig, H. M. Research review of cement clinker chemistry/ H.M. Ludwig, W. Zhang // Cem. Concr. Res. – 2015. – Vol. 78. – Part A. – December 2015. – P. 24-37.

216. Muan, A. Phase Equilibria Among Oxides in Steelmaking/ A. Muan, E.F. Osborn //Addison-Wesley. – 1965.

217. Kingery, W. D., Bowen, H. K., Uhlmann, D. R. Introduction to Ceramics, 2nd ed/ W.D. Kingery, H. K. Bowen, D.R. Uhlmann // Wiley-Interscience. – 1976. – P. 1056.

218. Andreev, N. A. и др. Высокотемпературные взаимодействия в системах оксидов кальция и алюминия/ N.A. Andreev // Журнал Неорганической Химии. – 1982.

219. Ivanov, I. N. Kinetics and Mechanism of the  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  Reaction/ I.N. Ivanov // Journal of the American Ceramic Society. – 1971.

220. 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.

221. Кривобородов Ю.Р. Цементные минералы и их твердые растворы: монография/ Ю.Р. Кривобородов, С.В. Самчеко // М: РХТУ им. Д. И. Менделеева. – 2020. – 176 с.

222. 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.

223. 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.

224. 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](https://tsilicates.ru/2023_tts4).

225. ГОСТ Р 58277-2018 Смеси сухие строительные на цементном вяжущем. Методы испытаний. – М.: Стандартинформ. – 2019. – 21 с.

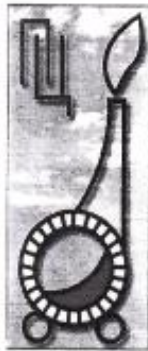
226. ГОСТ 32016-2012 Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Общие требования.

227. ГОСТ 32017-2012 Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к системам защиты бетона при ремонте.

228. ГОСТ Р 56378-2015 Материалы и системы для защиты и ремонта бетонных конструкций. Требования к ремонтным смесям и адгезионным соединениям контактной зоны при восстановлении конструкций.

229. ГОСТ 34885-2022 Система сухих строительных гидроизоляционных смесей на цементном вяжущем для герметизации статичных швов (трещин) в строительных конструкциях. Технические условия. – М. Стандартинформ, 2022. – 16 с.

230. ГОСТ 34669-2020 Смеси сухие строительные гидроизоляционные проникающие на цементном вяжущем. Технические условия. – М.: Стандартинформ, 2020. – 22 с.



## АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО

### "ПОДОЛЬСК – ЦЕМЕНТ"

142101, Московская область, г. Подольск, ул. Плещеевская, д.15.  
Тел./факс (495) 502-79-35, 502-79-34, (4967) 65-08-98, 65-09-00 (02)

[www.podolsk-cement.ru](http://www.podolsk-cement.ru)

E-mail: [cmt7@mail.ru](mailto:cmt7@mail.ru), [info@podolsk-cement.ru](mailto:info@podolsk-cement.ru)

ОГРН 1025004708288, ИНН5036013250, КПП 503601001

#### Акт

#### опытно-промышленного выпуска сульфоалюминатного цемента

Мы, ниже подписавшиеся, представители АО «Подольск Цемент», главный инженер к.т.н. Бурлов А.Ю., начальник лаборатории Малофеева Т.А. с одной стороны, и работники кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: к.т.н., ст.преподаватель Корчунов И.В., д.т.н., проф. Потапова Е.Н., аспирант Мин ХейнХтет, с другой стороны, составили настоящий Акт о том, что в период октябрь – ноябрь 2022 г. был проведен выпуск сульфоалюминатного клинкера и цемента на его основе.

Для получения сырьевой шихты использовали основные сырьевые материалы: известняк тульский Малиновского карьера (Тульская область), боксит Северо – онежский (Архангельская область), гипс новомосковский (Тульская область) и шлак алюминатный (г. Климовск, Московская область).

Известняк тульский является отходом дробления известнякового щебня и состоит из фракции 0–5 мм светло-бежевого цвета. Боксит северо-онежский является отходом обогащения высокоалюминатного сырья для выпуска глинозема и состоит из тонкодисперсной массы с включениями спрессованных комков до 200 мм. Гипс является полезной породой и представлен кусками размером 10–100 мм темно-серого цвета. Шлак алюминатный является отходом производства цветных металлов и представлен сыпучим порошком с размерами частиц 0–5 мм. Химический состав компонентов представлен в таблице А1.

Сырьевую шихту для выпуска САК готовили поэтапно. Вначале сырьевые материалы дозировали грейферным краном для наработки 1-ого по порядку бассейна, который после проведения химического анализа, докорректировался.



Второй по порядку бассейн нарабатывался по той же схеме. Для равномерного распределения компонентов шихты готовили порционно на складе сырья.

Таблица А1 – Химический состав сырьевых компонентов, %.

| Материалы       | Химический состав, мас. % |                  |                                |                                |      |      |                 |      |
|-----------------|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|-----------------|------|
|                 | ппп                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO  | MgO  | SO <sub>3</sub> | W    |
| Известняк*      | 3,55                      | 2,32             | 0,69                           | 54,23                          | 0,58 | 0,21 | 37,89           | 8,2  |
| Бокситы         | 13,76                     | 54,44            | 7,49                           | 2,38                           | 1,39 | 0,6  | 18,1            | 19,6 |
| Шлак            | 13,79                     | 55,86            | 7,06                           | 2,67                           | 9,12 | 0,82 | 8,94            | 15,0 |
| Гипсовый камень | 4,45                      | 1,61             | 0,86                           | 32,21                          | 3,38 | 38,3 | 18,32           | 1,6  |

\* - Титр известняка – 90,5.

Химический состав готовой шихты представлен в таблица А2.

Таблица А2 – Химический анализ после помола шихты

| Химический состав, мас. % |                  |                                |                                |       |      |                 |      |               |      |
|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|------|---------------|------|
| ППП                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> | W    | Растекаемость | Титр |
| 26,25                     | 6,72             | 23,94                          | 2,69                           | 32,57 | 2,05 | 5,78            | 36,5 | 50            | 61,0 |

Далее, готовый сырьевой шлам технологическими насосами направляли на обжиг, через питатель шлама, в печь. Обжиг осуществляли при температуре 1300°C. Технологический процесс обжига протекал стабильно с косвенными показателями качества клинкера: вес литра клинкера 1100-1300 г/л, грануляция клинкера 10-30 мм, отсутствие СаОсв и FeO в клинкере. При этом расход газа на горение составил 1700-1750 м<sup>3</sup>/ч при питании в среднем 10 тн/ч. Горелка газа была максимально выдвинута из печи и снижено разряжение в печи до 10 мм вод ст для обустройства короткой зоны спекания и исключения пережога клинкера.

Химический и минералогический составы полученного сульфоалюминатного клинкера приведены в таблице А3 и А4.

Таблица А3 – Химический состав сульфоалюминатного клинкера

| Химический состав, мас. % |                  |                                |                                |       |      |                 |
|---------------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|
| ППП                       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | CaO   | MgO  | SO <sub>3</sub> |
| 0,55                      | 9,11             | 32,46                          | 3,65                           | 44,16 | 2,78 | 7,84            |

Таблица А4 – Минералогический состав сульфоалюминатного клинкера

| Цемент | Содержание, мас. % |                                                |                   |                                |     |          |
|--------|--------------------|------------------------------------------------|-------------------|--------------------------------|-----|----------|
|        | C <sub>2</sub> S   | C <sub>3</sub> A <sub>1</sub> C <sub>3</sub> S | C <sub>4</sub> AF | C <sub>12</sub> A <sub>7</sub> | CaO | побочные |
| САК    | 15                 | 65                                             | 10                | 5                              | 1   | 1        |

Проведенный рентгенофазовый анализ полученного клинкера подтвердил наличие основных фаз: САК  $C_3A_3CS$  – 3,754; 2,993; 2,656 и  $\beta$ - $C_2S$  – 2,784; 2,747; 2,611 (рисунок А1).

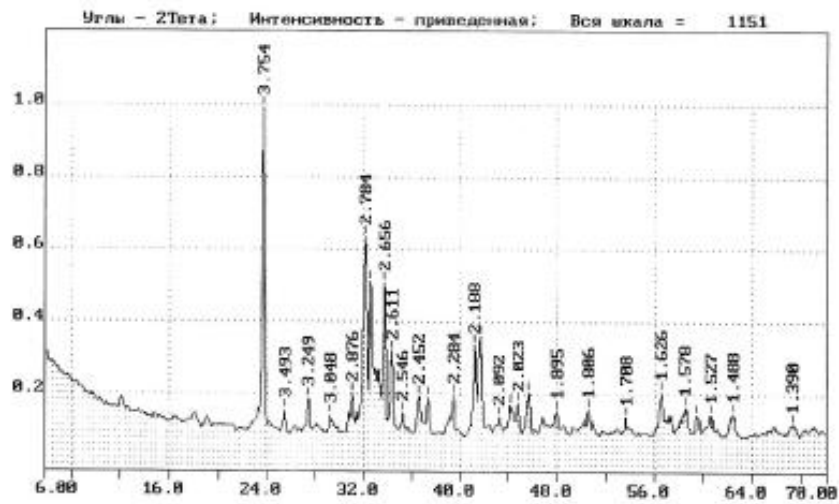


Рисунок А1 – РФА сульфалоуминатного клинкера

Это подтверждается и данными сканирующей электронной микроскопии (рисунок А2).

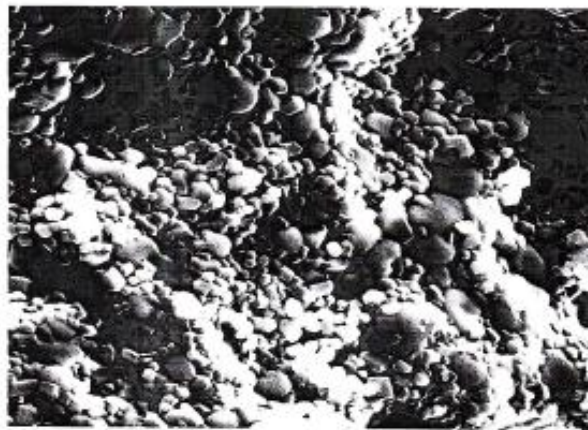


Рисунок А2 – Структура сульфалоуминатного клинкера.  $\times 3\,000$

Далее обожженный сульфалоуминатный клинкер был измельчен с 7 мас. % гипса до удельной поверхности  $3500\text{ см}^2/\text{г}$  для получения сульфалоуминатного цемента. Результаты физико-механические испытания цемента приведены в таблице А5.

Таблица А5 – Свойства сульфоалюминатного цемента

| Прочность при сжатии, МПа, через |       |        | Сроки схватывания, ч-мин |           |
|----------------------------------|-------|--------|--------------------------|-----------|
| 1 сут                            | 3 сут | 28 сут | начало                   | окончание |
| 43,1                             | 46,8  | 62,5   | 0 - 20                   | 0 - 45    |

Таким образом, выпущенная партия сульфоалюминатного клинкера и цемента на его основе соответствует всем требованиям, предъявляемым к данному материалу.

От АО «Подольск Цемент»

От РХТУ им. Д.И. Менделеева



Бурлов А.Ю.  
Малофеева Т.А.

Корчунов И.В.  
Потапова Е.Н.  
Мин ХсинХтет



## ПРИЛОЖЕНИЕ 2

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор  
ООО «Седрус»

В. В. Докучаев



Акт

**акт  
опытной проверки разработанного состава ремонтной  
гидроизоляционной сухой смеси**

Мы, ниже подписавшиеся, генеральный директор ООО «Седрус» Докучаев В.В., с одной стороны, и представители кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов РХТУ им. Д.И. Менделеева: д.т.н., проф. Потапова Е.Н., к.т.н., ст. преподаватель Шеин А.Л., аспирант Мин Хеин Хтет, с другой стороны, составили настоящий акт о том, что в период март – апрель 2025 г. в лаборатории ООО «Седрус» были проведены исследования свойств разработанных составов ремонтной гидроизоляционной смеси с использованием сульфоалюминатного цемента.

В качестве минерального вяжущего была взята композиция портландского и сульфоалюминатного цемента – 90 % портландцемента ЦЕМ I 42,5Н (филиал «ХайдельбергЦемент Рус» в п. Новогуровском) и 10 % сульфоалюминатного цемента (ПО «Подольск Цемент») и модифицирующие водоредуцирующие добавки – 0,3 мас % Melflux 4930 и 0,5 мас. % Melment F-10.

Для разработки состава сухой ремонтной гидроизоляционной смеси проводили исследования с фракционированным кварцевым песком на стандартных цементных образцах 40х40х160 мм. Содержание мелкого заполнителя песка в смеси составило 50 %.

Согласно ГОСТ Р 58277-2018, для сухих строительных смесей, изготавливаемых на цементном вяжущем на основе портландцементного клинкера, или на смешанных вяжущих на его основе, применяемых при строительстве, реконструкции и ремонте зданий и сооружений, определяют следующие показатели:

а) для растворных смесей (готовых к применению):

- подвижность по расплыву кольца;
- подвижность по расплыву конуса;
- водоудерживающая способность;

б) затвердевших растворов:

- предел прочности на растяжение при изгибе,
- предел прочности при сжатии;
- капиллярное водопоглощение;
- прочность сцепления (адгезию) растворов (бетонов) с основанием;
- морозостойкость.

Для ремонтных смесей в соответствии с ГОСТ Р 56378-2015 к основным показателям относятся:

- прочность на сжатие и плотность;
- содержание хлор-ионов;
- прочность сцепления с основанием (адгезионное соединение контактной зоны);
- ограниченная усадка/расширение;
- долговечность.

Показатели свойств ремонтных смесей установлены в ГОСТ 32016-2012, ГОСТ 32017-2012, ГОСТ Р 56378-2015, а гидроизоляционных смесей – в ГОСТ 34885-2022, ГОСТ 34669-2020. Проведенные испытания по ГОСТ 58277-2018, ГОСТ 34669-2020, ГОСТ 34885-2022 показали следующие результаты:

- влажность сухой смеси: не более 0,3 %;
- наибольшая крупность заполнителя: 0,63 мм;
- подвижность растворной смеси: 250 мм;
- сохраняемость первоначальной подвижности: не менее 60 мин;
- средняя плотность растворной смеси: 1900 кг/м<sup>3</sup>;
- марка по водопроницаемости при прямом давлении воды: не ниже W10;
- предел прочности при сжатии:
  - в возрасте 24 часа: не менее 40 МПа;
  - в возрасте 7 суток: не менее 60 МПа;
  - в возрасте 28 суток: не менее 80 МПа;
- предел прочности при изгибе:
  - в возрасте 24 часа: не менее 5,0 МПа;
  - в возрасте 7 суток: не менее 8,5 МПа;
  - в возрасте 28 суток: не менее 11,0 МПа;
- деформация расширения в возрасте:
  - 14 сут – 0,04 мм/м;
  - 28 сут – 0,05 мм/м;
- капиллярное водопоглощение: < 0,15 кг/(м<sup>2</sup>·ч<sup>0,5</sup>);



- марка по морозостойкости: F300;
- прочность сцепления с бетонным основанием в возрасте 28 суток: не менее 2,0 МПа.

Полученные результаты показывают, что по основным показателям качества разработанный состав соответствует вышеуказанным нормативным документам и может быть применен в ремонтных гидроизоляционных сухих строительных смесях.

От ООО «Седрус»

От РХТУ им. Д.И. Менделеева

Докучаев В.В.

Потапова Е.Н.  
Шеин А.Л.  
Мин Хейн Хтет




РХТУ им. Д.И. Менделеева  
ДОКУМЕНТ ПОДПИСАН ПРОСТОЙ  
ЭЛЕКТРОННОЙ ПОДПИСЬЮ

Владелец: Потапова Екатерина Николаевна  
Профессор, Кафедра химической  
технологии композиционных и  
вяжущих материалов

Подписан: 05:11:2025 12:08:01