

УДК 666.9.015.23

Мин Хеин Хтет., Потапова Е.Н., Рудомазин В.В.

## Микроструктура сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов

**Мин Хеин Хтет** – аспирант 4-го года обучения кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, [silver.coconut555@gmail.com](mailto:silver.coconut555@gmail.com).

**Потапова Екатерина Николаевна** – д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов; e-mail: [potapova.e.n@muctr.ru](mailto:potapova.e.n@muctr.ru).

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», Россия, Москва.

**Рудомазин Виктор Викторович** - начальник отдела

Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики», Россия, Москва, Стремянный переулок д.38.

*В статье рассматривается влияние состава сырьевой смеси на микроструктуру сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов. Проведен анализ процессов синтеза клинкеров при различных режимах термической обработки. Показано, что на кристаллическую структуру полученного сульфоалюминатного клинкера сильно влияет химико-минералогический состав используемых сырьевых материалов. Представленные результаты могут быть полезными для промышленных предприятий, занимающихся переработкой отходов, а также для исследователей, занимающихся разработкой новых материалов из промышленных отходов.*

**Ключевые слова:** сульфоалюминатный клинкер, промышленные отходы, сканирующая микроскопия, оптимальные температуры.

## THE MICROSTRUCTURE OF SULFOALUMINATE CLINKER SYNTHESIZED FROM INDUSTRIAL WASTE

Min Hein Htet<sup>1</sup>, Potapova E.N.<sup>1,2</sup>, Rudomazin V.V.<sup>2</sup>

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russian Federation

Research Institute “Environmental Industrial Policy Centre”, Moscow, Russian Federation

*The article examines the effect of the composition of the raw material mixture on the microstructure of sulfoaluminate clinker synthesized from industrial waste. The analysis of clinker synthesis processes under various heat treatment modes is carried out. It is shown that the crystal structure of the resulting sulfoaluminate clinker is strongly influenced by the chemical and mineralogical composition of the raw materials used. The presented results may be useful for industrial enterprises engaged in waste recycling, as well as for researchers involved in the development of new materials from industrial waste.*

**Keywords:** sulfoaluminate clinker, industrial waste, scanning microscopy, optimum temperatures.

### Введение

Экологические проблемы, такие как изменение климата и истощение ресурсов, привлекли внимание к необходимости создания низкоуглеродной, ресурсосберегающей и замкнутой экономики для устойчивого развития. Цементная промышленность сталкивается с теми же проблемами в поиске устойчивых решений в связи с растущим мировым спросом, и ожидается, что к 2050 году он достигнет 12-23% [1]. Эффективное использование альтернативных материалов для производства топлива и клинкера является основной стратегией сокращения выбросов CO<sub>2</sub> [2]. Одним из решений является цемент на основе сульфоалюмината кальция (САК) при производстве которого выделяется на 30 % меньше выбросов CO<sub>2</sub>, по сравнению с обычным портландцементом. В начале 1970-х годов ученые Китайского научно-исследовательского института строительных материалов (China Building Materials Research Institute) обожгли смесь бокситов, известняка и гипса при температуре 1300-1350 °С и получили цементный клинкер, содержащий сульфоалюминат кальция [3, 4]. Основными минеральными фазами этого клинкера являются сульфоалюминат кальция (йелимит, C<sub>4</sub>A<sub>3</sub>S), силикат дикальция (C<sub>2</sub>S) и ферритная фаза (C<sub>4</sub>AF).

Клинкер и подходящее количество гипса измельчают вместе для получения гидравлического вяжущего материала, называемого сульфоалюминатным цементом.

Сульфоалюминатный клинкер, в свою очередь, является важным компонентом в производстве гидравлических вяжущих материалов, таких как цементы и бетоны. Традиционно он синтезируется из природных сырьевых материалов (известняков, бокситов, гипсового камня), которые являются ограниченными ресурсами и требуют значительных энергозатрат на добычу и переработку. С использованием промышленных отходов для синтеза сульфоалюминатного клинкера можно достичь двух основных целей: снижения негативного воздействия на окружающую среду и уменьшения использования природных ресурсов. Однако такой подход сопряжен с необходимостью изучения и оптимизации микроструктуры полученного материала. Благодаря подробному анализу микроструктуры можно определить свойства и характеристики сульфоалюминатного клинкера, а также его перспективы в применении в различных отраслях, особенно в строительстве и фундаментальных исследованиях. Задачей данного исследования

является анализ микроструктуры сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов, с целью определения его физико-химических и механических свойств, а также оценки его потенциала в качестве альтернативного строительного материала.

### Экспериментальная часть

Для получения сульфоалюминатного клинкера в работе использовали известняк (АО «Подольск цемент»), шлак вторичной переплавки алюминия (г. Мценск), гипсовый камень (г. Новомосковск) и боксит (Северо-Онежский, Архангельская обл.). По методике расчета сырьевых смесей Т.В.Кузнецовой были составлены 6 смеси: состав 1 содержал известняк, шлак и гипсовый камень, а состав 2 – известняк, шлак, боксит и гипсовый камень, состав 3 – боксит, известняк, два шлака и гипсовый камень, состав 4 – известняк, два шлака и гипсовый камень, состав 5 – известняк, шлак львовский и гипс и состав 6 – известняк, шлак мценский и гипсовый камень. В расчетах были взяты следующие модульные характеристики: сульфатный модуль применялся равным  $\hat{S}_M = 0,26$  и алюминатный модуль -  $A_M = 1,82$  [5].

Синтез сульфоалюминатных клинкеров 6 различных составов выполняли при температурах 1250, 1300, 1350 °С с изотермической выдержкой 30, 60 и 90 мин. Затем, с целью определения фазового состава, проводили рентгенофазовый анализ и определяли содержание в спеках неусвоенного оксида кальция. С увеличением времени обжига происходит связывание свободного СаО в минералы сульфоалюминатного клинкера. В основном происходит образование 2-х основных клинкерных минералов - майенита  $C_{12}A_7$  и сульфоалюминатного кальция ( $C_3A_3\hat{C}\hat{S}$ ). В идеале сульфоалюминатный клинкер должен содержать только ( $C_3A_3\hat{C}\hat{S}$ ) (содержание ( $C_3A_3\hat{C}\hat{S}$ ) минерала оценивали по интенсивности основного дифракционного отражения  $d = 3,8000 \text{ \AA}$ ) и содержание  $C_{12}A_7$  – нежелательно ( $d = 4,9050 \text{ \AA}$ ) [6].

Анализ полученных данных показывает, что с увеличением температуры происходит уменьшение количества минерала майенита и увеличение

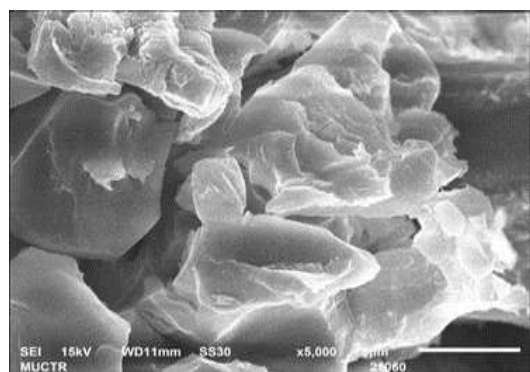
количества САК. Причем, независимо от температуры обжига, наибольшее количество САК образуется при обжиге в течение 30 мин. При увеличении времени выдержки до 60 мин, температура практически не влияет на количество образующегося сульфоалюмината кальция. А выдержка в течение 90 мин, наоборот, приводит к снижению количества САК в клинкере. Вероятно, в этом случае происходит разложение минерала, и его содержание снижается. Режимы обжига, при которых достигается максимальное количество сульфоалюмината кальция, следует рассматривать как наиболее перспективные для каждого из шести составов. (табл. 1)

Изучение микроструктуры синтезированных клинкеров методом сканирующей электронной микроскопии показало, что кристаллы сульфоалюмината кальция в клинкере состава 1 имеют не четкую структуру с размером кристаллов 10-30 мкм (рисунок а). Клинкер состава 2 характеризуется подплавленностью, и лишь в порах наблюдается четкая кристаллизация САК 20-40 мкм (рисунок б, в). Для клинкера состава 3 на поверхности кристаллов САК появляются белые кубические кристаллы размером 0,8–3 мкм, которые можно отнести к СаО (рисунок г). Для состава 4 также характерно некоторое подплавление, размер кристаллов снижается до 5-10 мкм (рисунок д, е). Структура клинкера состава 5 менее упорядоченная – кристаллы имеют разные габитус и размеры. Наряду с гексагональными кристаллами размером 1-4 мкм появляется много мелких кубических кристаллов размером 1-2 мкм, которых можно отнести к  $C_{12}A_7$  (рисунок ж). Для состава 6 характерны гексагональные кристаллы САК размером 3-8 мкм, как-бы скрепленные расплавом.

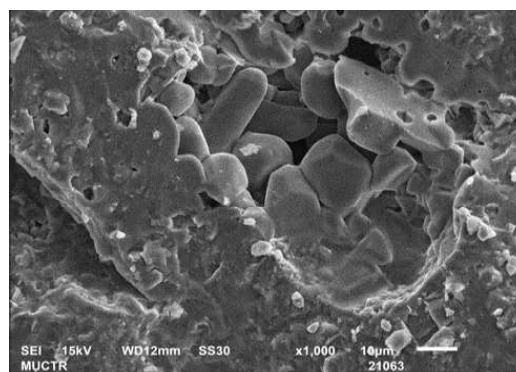
Таким образом, исследование микроструктуры клинкеров показывает, что при использовании сырьевых материалов, содержащих много микропримесей, возможно образование микрорасплавов, в присутствии которых при более низкой температуре будут образовываться минералы сульфоалюминатного клинкера. И это, безусловно,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

Таблица 1. Составы сульфоалюминатных клинкеров

Составы	1	2	3	4	5	6
Режим обжига	1300 °С 90 мин	1300 °С 60 мин	1300 °С 90 мин	1300 °С 90 мин	1350 °С 60 мин	1300 °С 60 мин



а



б

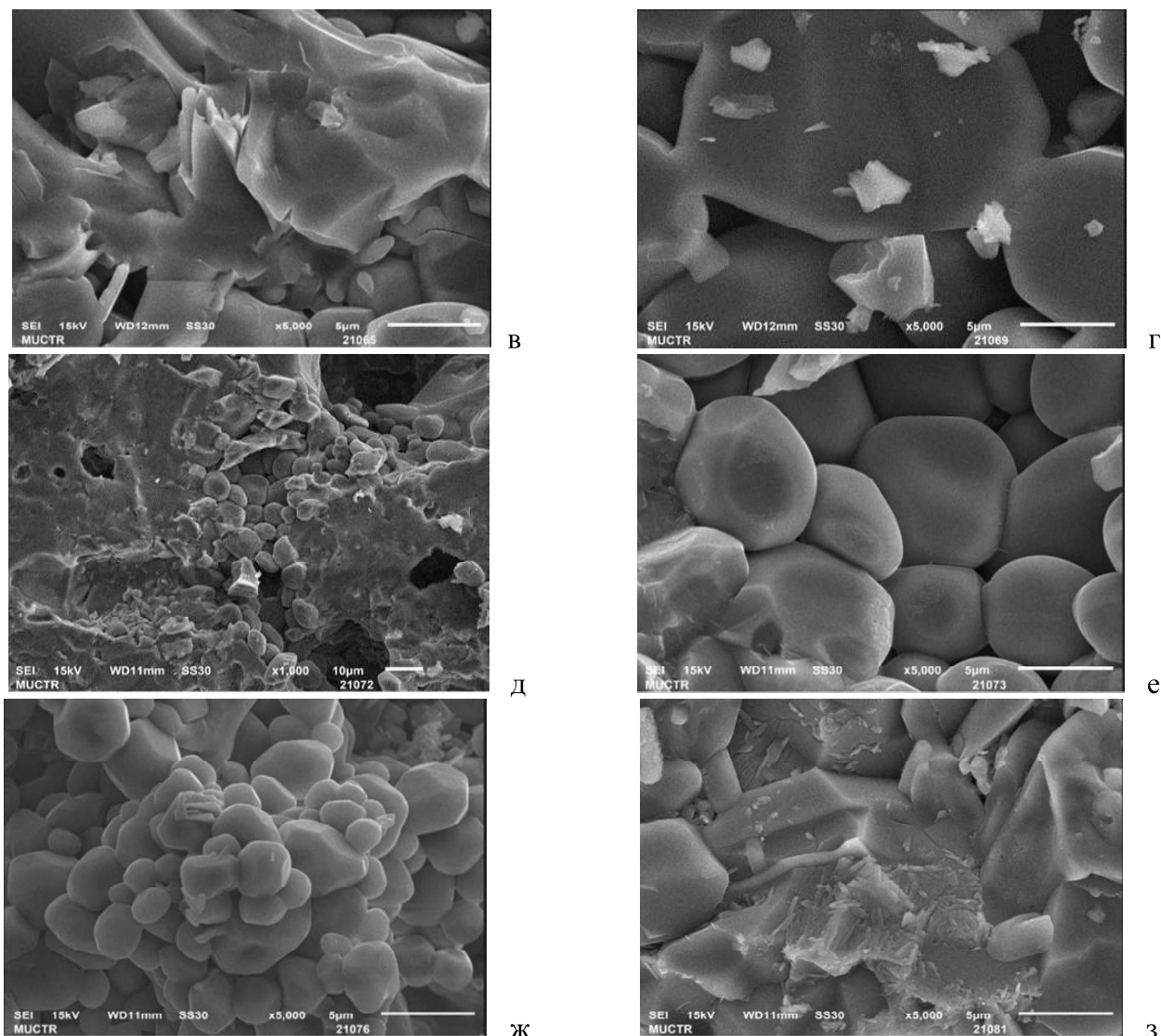


Рисунок. Структура клинкера состава 1 (а), 2 (б, в), 3 (г), 4 (д, е), 5 (ж), 6 (з).  
Увеличение: а, в, г, е, ж, з –  $\times 5000$ ; б, д –  $\times 1000$

### Заключение

Анализ микроструктуры синтезированных сульфоалюминатных клинкеров показывает, что клинкера представлены определенными кристаллическими и аморфными составляющими, что влияет на их свойства и потенциальные области применения. Полученные результаты исследования подтверждают возможность использования промышленных отходов в качестве исходного материала для производства сульфоалюминатного клинкера. В перспективе, дальнейшие исследования в области микроструктуры сульфоалюминатного клинкера, синтезированного из промышленных отходов, могут привести к разработке новых технологий и процессов производства экологически чистых и высокопрочных строительных материалов.

### Список литературы

1. Favier A., De Wolf C., Scrivener K., Habert G. A Sustainable Future for the European Cement and Concrete Industry. 2018.
2. Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H., Sustainable cement production - present and

future//Cem.Concr. Res. 2011, Vol.41, С. 642-650. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.03.019>.

3. Pera J., Ambroise J. New application of calcium sulfoaluminate cement// Cem.Concr Res. 2004, Vol.34. №. 4.671-6

4. Wang Y., Shu M., Zhang L., Sulphoaluminate cement. Beijing. Beijing University of Technology Press. 1999.

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

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