

УДК 666.9.046

Тип статьи: научная статья

ГРНТИ 61.35.00

Научная специальность ВАК: 2.6.14 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов
(технические науки)

EDN dvzayu

DOI 10.62980/2076-0655-2024-274-283

КИНЕТИКА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО КЛИНКЕРА НА ОСНОВЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Мин Хейн Хтет¹, Потапова Е.Н.¹, Рудомазин В.В.²

¹Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева

² Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт
«Центр экологической промышленной политики»

АННОТАЦИЯ

Исследована кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера с использованием в качестве сырьевых компонентов промышленных отходов. Применение промышленных отходов позволяет синтезировать качественный сульфоалюминатный клинкер и цемент на его основе. Различными физико-химическими методами анализа показано изменение количества образующихся сульфоалюмината кальция и майенита при обжиге сырьевых смесей при температуре 1250, 1300 и 1350 °С в течение 30, 60 и 90 мин. Проведен кинетический анализ процесса минералообразования по 12 кинетическим уравнениям, что позволило оценить скорость реакции формирования клинкера и оптимизировать процесс синтеза. Экспериментально установлены зависимости между скоростью образования клинкерных минеральных фаз и различными параметрами реакционной смеси. Полученные результаты могут быть использованы для улучшения технологических процессов производства сульфоалюминатных клинкеров на основе отходов и снижения энергозатрат на данный процесс.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: сульфоалюминатный клинкер, промышленные отходы, энергоэффективность, рентгено-фазовый анализ, кинетика минералообразования

ДЛЯ ЦИТИРОВАНИЯ: Мин Хейн Хтет, Потапова Е.Н. Влияние минеральных добавок на свойства сульфоалюминатного цемента // Техника и технология силикатов. – 2024. – Т. 31, № 3. – С. 274-283, DOI 10.62980/2076-0655-2024-274-283, EDN dvzayu

Type of article - scientific article

OECD 2.04 Chemical engineering

II ENGINEERING, CHEMICAL

EDN dvzayu

DOI 10.62980/2076-0655-2024-274-283

KINETICS OF MINERAL FORMATION IN THE SYNTHESIS OF SULFOALUMINATE CLINKER BASED ON INDUSTRIAL WASTE

Min Hein Htet¹, Potapova E.N.¹, Rudomazin V.V.²

¹D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia

² Research Institute «Environmental Industrial Policy Centre»

ABSTRACT

The kinetics of mineral formation in the synthesis of sulfoaluminate clinker using industrial waste as raw materials has been studied. The use of industrial waste makes it possible to synthesize high-quality sulfoaluminate clinker and cement based on it. Various physico-chemical analysis methods have shown a change in the amount of calcium sulfoaluminate and mayenite formed during the firing of raw mixtures at temperatures of 1250, 1300 and 1350 ° for 30, 60 and 90 minutes. A kinetic analysis of the mineral formation process was carried out using 12 kinetic equations, which made it possible to estimate the reaction rate of clinker formation and optimize the synthesis process. The dependences between the rate of formation of clinker mineral phases and various parameters of the reaction mixture have been experimentally established. The results obtained can be used to improve the technological processes for the production of sulfoaluminate clinkers based on waste and reduce energy consumption for this process.

KEY WORDS: sulfoaluminate clinker, energy efficiency, X-ray phase analysis, mineral formation.

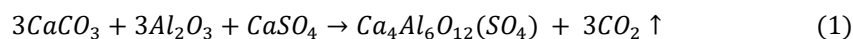
FOR CITATION: Min Hein Htet, Potapova E.N. Kinetics of mineral formation in the synthesis of sulfoaluminate clinker based on industrial waste// Technique and technology of silicates. – 2024. Vol. – 31, No-3. – Pp. 274 – 283, DOI 10.62980/2076-0655-2024-274-283, EDN dvzayu

ВВЕДЕНИЕ

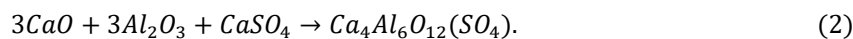
Портландцемент - один из наиболее широко используемых материалов в мире. Благодаря дальнейшему развитию мировой экономики мировой спрос на портландцемент будет продолжать повышаться [1,2]. Всемирный деловой совет по устойчивому развитию (WBCSD) предсказал, что мировое производство цемента достигнет 3,744 миллиарда тонн к 2050 году [3,4]. При современной технологии производства из одной тонны цемента выделяется около 900 кг углекислого газа, большая часть которого образуется на стадии обжига в производственном процессе [5]. Сообщается, что выбросы углекислого газа при производстве портландцемента в промышленности достигли 5-7% от общемировых выбросов углекислого газа [6-9]. Таким образом, сокращение выбросов углекислого газа при производстве цемента стало важной проблемой цементной промышленности.

В последние годы сульфоалюминатный цемент (САЦ) привлек широкой интерес ученых и инженеров благодаря его превосходных эксплуатационных характеристик и значительных экологических преимуществ по сравнению с портландцементом [10-14]. Например, быстрое схватывание и твердение цемента САЦ делает его пригодным для срочного ремонта, стабилизации потолков и грунта [15,16]. В некоторых других случаях замедление схватывания цемента САЦ необходимо для достижения более длительного времени схватывания, в то время как механизм гидратации в присутствии замедлителей в некоторой степени остается неизвестным [17]. Кроме того, цемент САЦ также может быть использован для компенсации усадки и самовыравнивания в присутствии набухающих компонентов [18,19].

$C_4A_3\check{S}$ обладает высокой скоростью гидратации и является наиболее распространенным компонентом сульфоалюминатных цементных клинкеров, изготовленных из сульфата кальция, известняка и бокситов при температуре приблизительно 1300°C. Образование сульфоалюмината кальция из фосфогипса при температурах от 950°C до 1300°C было исследовано Валенти [20], который указал, что присутствие фосфогипса значительно снижает температуру и время, необходимые для образования $C_4A_3\check{S}$ по сравнению с присутствием чистого гипса. Ма [21] сообщил о типе алит-йелимитового цементного клинкера путем вторичной реакции C_3A и $C\check{S}$, который может быть использован для получения значительного количества $C_4A_3\check{S}$ в портландцементном клинкере. ($C_4A_3\check{S}$) обычно производится в соответствии с уравнением (1), при 1300°C [22].



В процессе десульфуризации может образовываться $C_4A_3\check{S}$ (~1320°C) в соответствии с уравнением (2) [16,20]:



Реакция C_3A и CS при нагревании (~1300°C) также может привести к образованию, $C_4A_3\check{S}$ как показано в уравнении (3) [21]:

INTRODUCTION

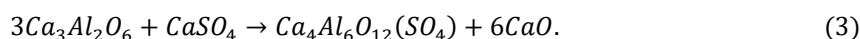
Portland cement is one of the most widely used materials in the world. Due to the further development of the global economy, the global demand for Portland cement will continue to increase [1,2]. The World Business Council for Sustainable Development (WBCSD) predicts that global cement production will reach 3.744 billion tons by 2050 [3,4]. With modern production technology, about 900 kg of carbon dioxide is released from one ton of cement, most of which is formed at the firing stage in the production process [5]. It is reported that carbon dioxide emissions from the production of Portland cement in the industry have reached 5-7% of global carbon dioxide emissions [6-9]. Thus, reducing carbon dioxide emissions from cement production has become an important problem for the cement industry.

In recent years, sulfoaluminate cement (SAC) has attracted wide interest from scientists and engineers due to its excellent performance characteristics and significant environmental advantages compared to Portland cement [10-14]. For example, the rapid setting and hardening of SAC cement makes it suitable for urgent repairs, stabilization of ceilings and soil [15,16]. In some other cases, slowing down the setting of SAC cement is necessary to achieve a longer setting time, while the mechanism of hydration in the presence of slower remains unknown to some extent [17]. In addition, SAC cement can also be used to compensate for shrinkage and self-leveling in the presence of swelling components [18,19].

$C_4A_3\check{S}$ has a high rate of hydration and is the most common component of sulfoaluminate cement clinkers made of calcium sulfate, limestone and bauxite at a temperature of approximately 1300°C. The formation of calcium sulfoaluminate from phosphogypsum at temperatures from 950°C to 1300°C was investigated by Valenti [20], who pointed out that the presence of phosphogypsum significantly reduces the temperature and time required for the formation of $C_4A_3\check{S}$ in comparison with the presence of pure gypsum. Ma [21] reported on a type of alite-yelimite cement clinker by secondary reaction of C_3A and $C\check{S}$, which can be used to produce a significant amount of $C_4A_3\check{S}$ in Portland cement clinker. ($C_4A_3\check{S}$) is usually produced according to equation (1), at 1300°C [22].

During desulfurization, $C_4A_3\check{S}$ (~1320°C) can be formed in accordance with equation (2) [16,20]:

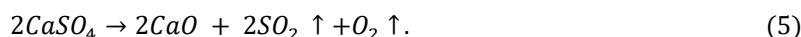
The reaction of C_3A and CS upon heating (~1300°C) can also lead to the formation of $C_4A_3\check{S}$, as shown in equation (3) [21]:



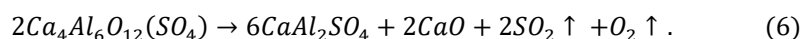
Реакция дегидратации гипса представлена в уравнении (4):



Если температура достаточно высока (достигает 1170°C [21] или в диапазоне температур 908-1085 °С, если присутствуют примеси Fe₂O₃, Al₂O₃ или SiO₂, происходит реакция разложения сульфата кальция (5)



Также отмечается, что, когда температура превышает 1300 °С, происходит разложение C₄A₃Š, как показано в уравнении (6) [22]:



Подробное понимание кинетики этих реакций могло бы обеспечить практическое руководство (параметры спекания) для производства и применения цементного клинкера, содержащего C₄A₃Š [21,22]. В настоящей работе рассмотрены вопросы кинетики минералообразования при синтезе сульфалоуминатных клинкеров различных составов при температурах 1250, 1300 и 1350°C в течение 30,60 и 90 мин. Полученные результаты могут быть использованы для улучшения технологических процессов производства клинкера на основе отходов и снижения энергозатрат на данный процесс. Поэтому **целью работы** является определение кинетики минералообразования при синтезе САК на основе промышленных отходов.

Материалы и методы исследования

Для получения сульфалоуминатного клинкера использовали различные материалы - известняк, алуминатные шлак Мценского и Львовского заводов, бокситы и гипсовый камень [23]. Известняк использовали в качестве кальцийсодержащего компонента (CaO), а гипс в качестве сульфатсодержащего компонента (SO₃) сырьевой смеси. В алуминатных шлаках и в боксите содержится большое количество оксида алюминия (Al₂O₃), что позволяет получить в клинкере большее количество C₄A₃Š. Обжиг образцов проходил при температурах 1250, 1300 и 1350 °С в электропечи (СНОЛ)12/16. Скорость подъема температуры 500°C/час. После обжига полученные клинкера измельчали до полного прохождения порошка через сито 008. Степень полноты процессов минералообразования оценивали по содержанию неусвоенного оксида кальция. Минералогический состав синтезированных клинкеров определяли методом рентгенофазового анализа.

В литературе встречается множество кинетических уравнений, с помощью которых авторы описывают те или иные процессы. Предложенные уравнения отличаются либо моделью представления процесса, либо, в рамках одной модели, разными начальными и граничными условиями [24, 25]. Для описания кинетики процесса синтеза минерала были выбраны 12 кинетических уравнений (табл.1). Во всех уравнениях α – степень связывания CaO в

The dehydration reaction of gypsum is presented in equation (4):

If the temperature is high enough (reaches 1170°C [21] or in the temperature range 908-1085 °C, if impurities of Fe₂O₃, Al₂O₃ or SiO₂ are present, a decomposition reaction of calcium sulfate (5) occurs.

It is also noted that when the temperature exceeds 1300 °C, decomposition of C₄A₃Š occurs, as shown in equation (6) [22]:

A detailed understanding of the kinetics of these reactions could provide practical guidance (sintering parameters) for the production and application of cement clinker containing C₄A₃Š [21,22]. In this paper, the issues of kinetics of mineral formation in the synthesis of sulfoaluminate clinkers of various compositions at temperatures of 1250, 1300 and 1350°C for 30.60 and 90 minutes are considered. The results obtained can be used to improve the technological processes of waste-based clinker production and reduce energy consumption for this process. Therefore, **the purpose of the work** is to determine the kinetics of mineral formation in the synthesis of SAC based on industrial wastes.

Experiments and discussion

Various materials were used to produce sulfoaluminate clinker - limestone, aluminate slag from the Mtsensk and Lviv plants, bauxite and gypsum stone [23]. Limestone was used as a calcium-containing component (CaO), and gypsum as a sulfate-containing component (SO₃) of the raw material mixture. Aluminate slags and bauxite contain a large amount of aluminum oxide (Al₂O₃), which makes it possible to obtain a larger amount of C₄A₃Š in clinker. The firing of the samples took place at temperatures of 1250, 1300 and 1350 °C in an electric furnace (SNOL)12/16. The rate of temperature rise is 500°C/hour. After firing, the resulting clinkers are crushed until the powder completely passes through a sieve 008. The degree of completeness of the mineral formation processes was assessed by the content of undigested calcium oxide. The mineralogical composition of the synthesized clinkers was determined by X-ray phase analysis.

There are many kinetic equations in the literature, with the help of which the authors describe certain processes. The proposed equations differ either in the representation model of the process, or, within the framework of the same model, in different initial and boundary conditions [24, 25]. 12 kinetic equations were chosen to describe the kinetics of the mineral synthesis process (Table 1). In all equations, α is the degree of CaO binding to calcium

алюминаты кальция; K_r – константа скорости реакции; τ – время реакции.

Выбор уравнений основывался на том, что, они удовлетворительно описывают твердофазовые (или жидкофазовые) реакции в силикатных системах [25-26]. Применимость уравнений для описания кинетики минералообразования оценивалась по наименьшему среднеквадратичному отклонению внутри статистически допустимого предела. Процесс синтеза сульфоалюминатного клинкера протекает в отсутствие клинкерного расплава, т.е. только по твердофазовым реакциям.

aluminates; K_r is the reaction rate constant; τ is the reaction time.

The choice of equations was based on the fact that they satisfactorily describe solid-phase (or liquid-phase) reactions in silicate systems [25-26]. The applicability of the equations to describe the kinetics of mineral formation was estimated by the smallest standard deviation within the statistically acceptable limit. The synthesis process of sulfoaluminate clinker proceeds in the absence of a clinker melt, i.e. only by solid-phase reactions.

ТАБЛИЦА 1. КИНЕТИЧЕСКИЕ УРАВНЕНИЯ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
Table 1. Kinetic equations for describing the process of mineral formation

№	Наименование уравнения Name of the equation	Функциональная зависимость α от τ Functional dependence of α on τ
1	Гинстлинга- Броунштейна Ginstling-Brownstein	$F_1(\alpha) = 1 - 2/3 \cdot \alpha - (1 - \alpha)^{2/3} = K_1 \cdot \tau$
2	Таммана – Фишбека Tamman – Fishback	$F_2(\alpha) = 1 - (1 - \alpha)^{1/3} = K_2 \cdot \tau$
3.	Кондо Condo	$F_3(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^N = K_3 \cdot \tau$
4.	Ерофеева – Колмогорова Yerofeyeva – Kolmogorova	$\ln(1 - \alpha) = (-K_4 \cdot \tau)^n$
5.	Яндера Yandere	$F_5(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\}^2 = K_5 \cdot \tau$
6.	-	$F_6(\alpha) = 1 + 2/3 \cdot \alpha - (1 + \alpha)^{2/3} = K_6 \cdot \tau$
7.	Журавлева Zhuravleva	$F_7(\alpha) = (1 / (1 - \alpha)^{1/2} - 1)^2 = K_7 \cdot \tau$
8.	Крегера -Циглева Kroeger-Ziegler	$F_8(\alpha) = (1 - (1 - \alpha)^{1/3})^2 = K_8 \cdot \ln \tau$
9.	Рогинского – Шульца Roginsky – Schultz	$F_9(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/3}\} = K_9 \cdot \tau$
10.	Авраами Abraham	$F_{10}(\alpha) = \{1 - (1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{10} \cdot \tau$
11	-	$F_{11}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/2}\} = K_{11} \cdot \tau$
12	-	$F_{12}(\alpha) = \{-\lg(1 - \alpha)^{1/3}\} = K_{12} \cdot \tau$

Уравнение Ерофеева – Колмогорова позволяет установить лимитирующую стадию процесса. 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 $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ [27].

The Yerofeyev–Kolmogorov equation allows us to set the limiting stage of the process. If the coefficient is $n < 0.5$, then the process is limited by the rate of diffusion; $n > 1.0$ is the rate of chemical reaction; if $0.5 < n < 1.0$, then the process is mixed and proceeds in the transition region. The coefficient "n" was calculated as the tangent of the angle of inclination of the straight line in coordinates $\lg[-\lg(1-\alpha)] - \lg \tau$ [27].

Эксперименты и результаты обсуждения

Experiments and discussion results

Синтез сульфоалюминатных клинкеров 6 различных составов выполняли при температурах 1250, 1300, 1350 °C с выдержкой 30, 60 и 90 мин. С увеличением времени обжига происходит более полное связывание свободного CaO в минералы сульфоалюминатного клинкера. В основном, происходит образование 2-х основных клинкерных минералов – майенита $C_{12}A_7$ и йелимита или сульфоалюмината кальция ($C_4A_3\dot{S}$). От содержания каждого из этих

The synthesis of sulfoaluminate clinkers of 6 different compositions was performed at temperatures of 1250, 1300, 1350 °C with an exposure time of 30, 60 and 90 minutes. With an increase in the firing time, a more complete binding of the free CaO into the minerals of the sulfoaluminate blade occurs. Basically, the formation of 2 main clinker minerals occurs – mayenite $C_{12}A_7$ and yelimite or calcium sulfoaluminate ($C_4A_3\dot{S}$). The quality of the

минералов зависит качество получаемого клинкера и цемента.

Установлено, что усвоение оксида кальция в клинкерах, полученных из сырьевых смесей на основе промышленных отходов, протекает интенсивно (рисунок 1). При этом чем выше температура спекания, тем быстрее протекает реакция. В идеале сульфоалюминатный клинкер должен содержать только САК, содержание $C_{12}A_7$ – нежелательно.

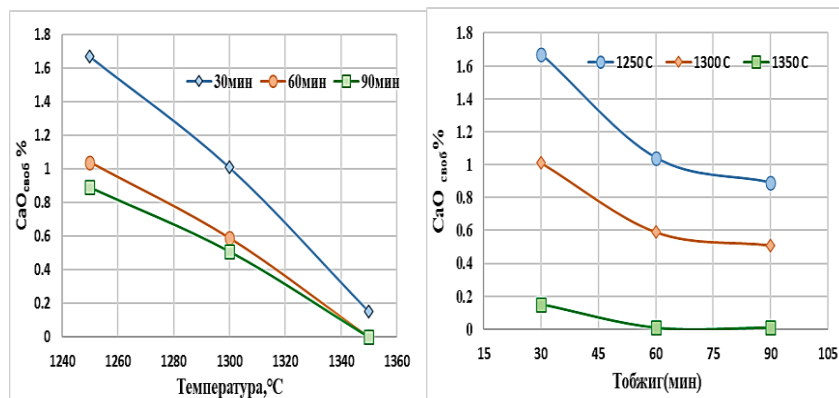
clinker and cement produced depends on the content of each of these minerals.

It has been established that the absorption of calcium oxide in clinkers obtained from raw materials mixtures based on industrial waste proceeds intensively (Figure 1). At the same time, the higher the sintering temperature, the faster the reaction proceeds. Ideally, the sulfoaluminate clinker should contain only SAC, the content of $C_{12}A_7$ is undesirable.

РИСУНОК 1

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И ВРЕМЕНИ ОБЖИГА НА СОДЕРЖАНИЕ СВОБОДНОГО ОКСИДА КАЛЬЦИЯ В КЛИНКЕРАХ

Состав 1 – а, б;
Состав 2 – в, г;
Состав 6 – д, е



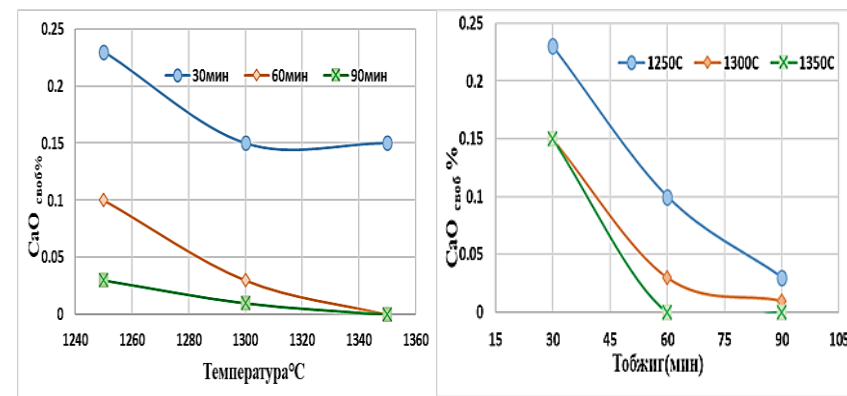
а

б(б)

Figure 1.

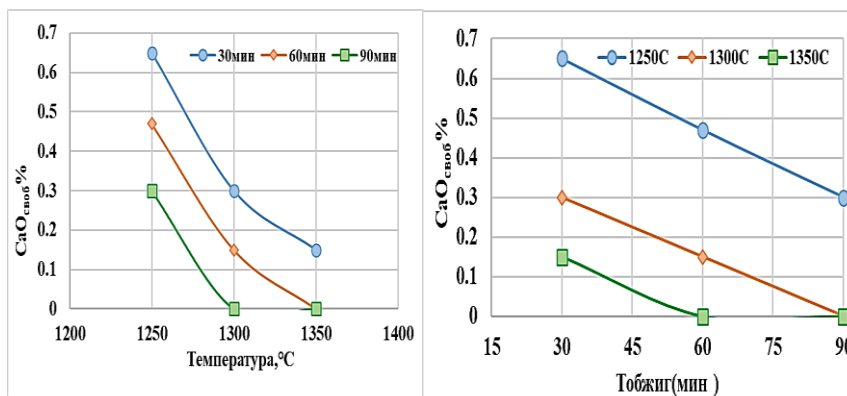
The effect of temperature and firing time on the content of free calcium oxide in clinkers

Composition 1 – а, б;
Composition 2 – в, г;
Composition 6 – д, е



в(с)

г(д)



д(е)

е(ф)

Для всех составов при обжиге при 1250 °C в клинкерах преобладает фаза майенита $C_{12}A_7$, вне зависимости от времени обжига. При повышении температуры в клинкере увеличивается количество САК, но майенит также продолжает образовываться.

В составе 1 после обжига содержится большее количество майенита $C_{12}A_7$ (содержание минерала оценивали по интенсивности основного дифракционного отражения $d=4,9050\text{Å}$) и незначительное содержание сульфоалюмината кальция ($d=3,8000\text{Å}$) (рисунок 2 а, б). Интенсивность дифракционных отражений $C_{12}A_7$ намного превышает интенсивность линий САК.

При обжиге состава 2 видно (рисунок 2 в, г), что с увеличением температуры происходит уменьшение количества минерала майенита и увеличение содержания 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.

Для состава 3 наибольшее содержание сульфоалюмината кальция и наименьшее количество майенита $C_{12}A_7$ образуются при обжиге при 1300 °C в течение 90 мин. При обжиге состава 4 при температуре 1250 °C в клинкере также преобладает фаза майенита $C_{12}A_7$. Наибольшее содержание сульфоалюмината кальция (по интенсивности дифракционного отражения $d=3,8000\text{Å}$) синтезируется при температуре 1300 °C в течение 90 мин.

В клинкере состава 5 синтезируется, в основном, майенит, содержание которого увеличивается с повышением температуры от 1250 до 1350 °C при обжиге в течение 30-60 мин (рисунок 2 д, е). Увеличение продолжительности спекания с 60 до 90 мин приводит к уменьшению содержания $C_{12}A_7$, вероятно вследствие его распада. Количество сульфоалюмината кальция при обжиге в течение 30 мин не зависит от температуры спекания. И лишь при 1350 °C начинает немного возрастать.

В отличие от состава 5, в клинкере состава 6 образуется повышенное количество САК. При этом, не зависимо от температуры обжига содержание $C_{12}A_7$ и САК мало изменяется (рисунок 2 ж, з).

Для всех 6 составов был проведен кинетический анализ процессов минералообразования [27]. Полученные данные свидетельствуют о том, что, температура обжига в интервале 1250-1350 °C практически не влияет на выбор уравнений. Наибольшая сходимость экспериментальных и расчетных данных наблюдалась при использовании уравнений Яндера и Ерофеева–Колмогорова, что подтверждает диффузионный механизм процесса образования клинкерных минералов (таблица 2).

For all compositions, the mayenite $C_{12}A_7$ phase prevails in clinkers during firing at 1250 °C, regardless of the firing time. As the temperature in the clinker increases, the amount of SAC increases, but mayenite also continues to form.

Composition 1 after firing contains a greater amount of mayenite $C_{12}A_7$ (the mineral content was estimated by the intensity of the main diffraction reflection $d=4.9050\text{Å}$) and an insignificant content of calcium sulfoaluminate ($d=3,8000\text{Å}$) (Figure 2 a, b). The intensity of diffraction reflections of $C_{12}A_7$ is much higher than the intensity of the SAC lines.

When firing composition 2, it can be seen (Figure 2 c, d) that with increasing temperature, the amount of the mineral mayenite decreases and the content of SAC increases. Moreover, regardless of the firing temperature, the largest amount of SAC is formed during firing for 30 minutes. With an increase in the holding time to 60 minutes, the temperature practically does not affect the amount of calcium sulfoaluminate formed. And exposure for 90 minutes, on the contrary, leads to a decrease in the amount of SAC in the clinker. Probably, in this case, the decomposition of the mineral occurs, and its content decreases.

For composition 3, the highest content of calcium sulfoaluminate and the smallest amount of mayenite $C_{12}A_7$ are formed during firing at 1300 °C for 90 minutes. When firing composition 4 at a temperature of 1250 °C, the mayenite $C_{12}A_7$ phase also prevails in the clinker. The highest content of calcium sulfoaluminate (in terms of diffraction reflection intensity $d=3.8000\text{Å}$) is synthesized at a temperature of 1300 °C for 90 minutes.

The clinker of composition 5 synthesizes mainly mayenite, the content of which increases with an increase in temperature from 1250 to 1350 °C during firing for 30-60 minutes (Figure 2 d, e). An increase in the sintering time from 60 to 90 minutes leads to a decrease in the content of $C_{12}A_7$, probably due to its decay. The amount of calcium sulfoaluminate during firing for 30 minutes does not depend on the sintering temperature. And only at 1350 °C begins to increase slightly.

Unlike composition 5, an increased amount of SAC is formed in the clinker of composition 6. At the same time, regardless of the firing temperature, the content of $C_{12}A_7$ and SAC changes little (Figure 2 g, h).

Kinetic analysis of mineral formation processes was carried out for all 6 compositions [27]. The data obtained indicate that the firing temperature in the range of 1250-1350 °C practically does not affect the choice of equations. The greatest convergence of experimental and calculated data was observed using the Yander and Yerofeyev-Kolmogorov equations, which confirms the diffusion mechanism of the formation of clinker mines (Table 2).

РИСУНОК 2

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ОБЖИГА НА ОБРАЗОВАНИЕ КЛИНКЕРНЫХ МИНЕРАЛОВ $C_{12}A_7$ И САК.

Состав 1 – а, б;
Состав 2 – в, г;
Состав 5 – д, е;
Состав 6 – ж, з

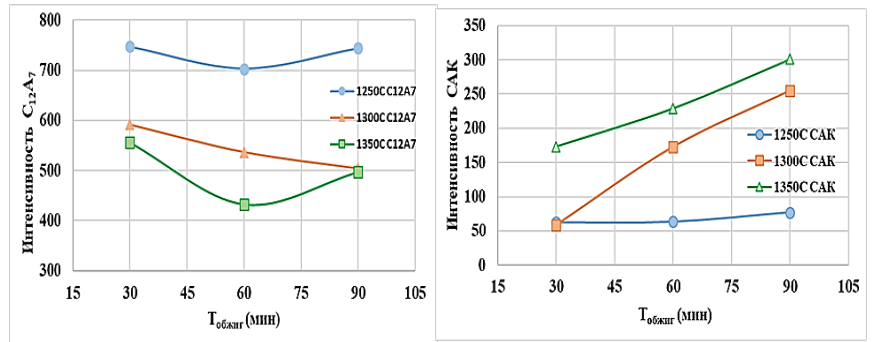


Figure 2

The effect of firing parameters on the formation of clinker minerals $C_{12}A_7$ and SAC.

Composition 1 – а, б;
Composition 2 – в, г;
Composition 5 – д, е;
Composition 6 – г, з

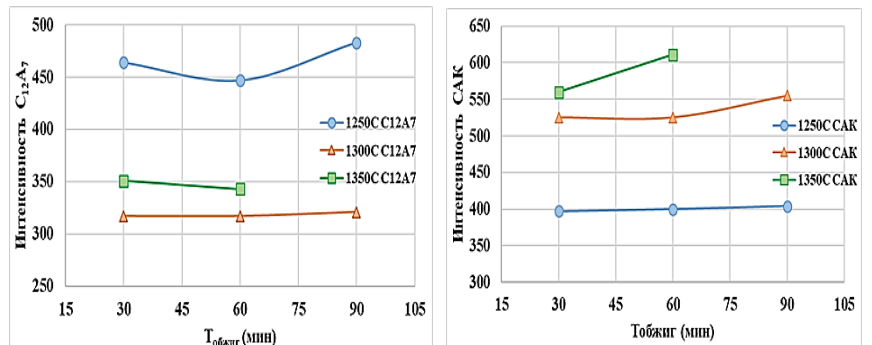
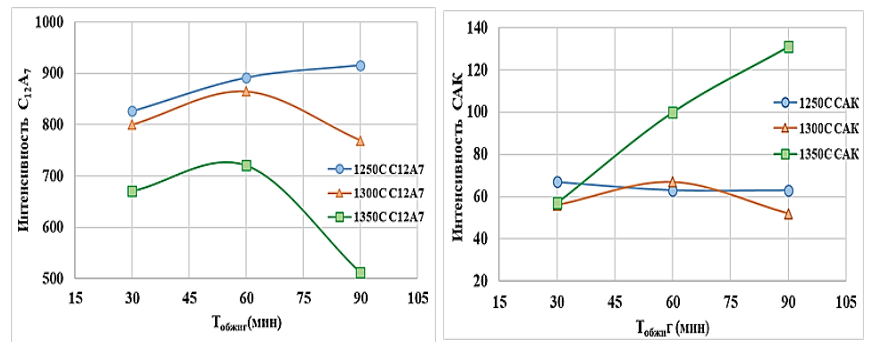
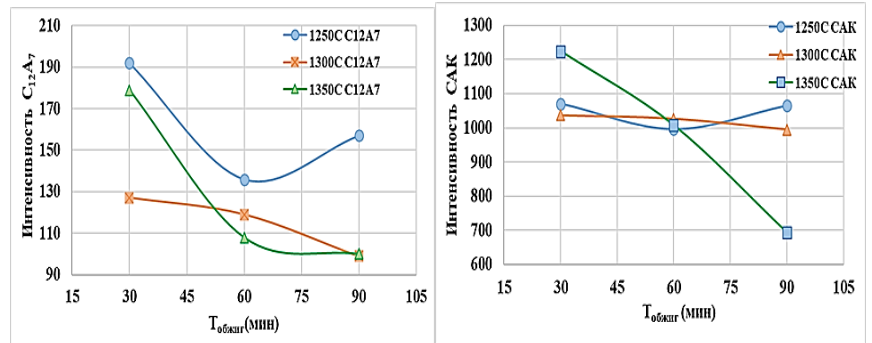


ТАБЛИЦА 2. КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ МИНЕРАЛООБРАЗОВАНИЯ
Table 2. Kinetic parameters of the mineral formation reaction

Состав клинкера Clinker composition	Температура, °С Temperature, °С	Коэффициент «n» Coefficient «n»	Скорость реакции, К Reaction speed, К	Е _{акт} (кДж/мол)
1	1250	0,138	0,0086	368
	1300	0,160	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	1250	0.180	0,0096	101
	1300	0.270	0,0115	72
	1350	0,240	0,0157	132
4	1250	0,335	0,0128	59
	1300	0,240	0,0148	57,8
	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	72,0
6	1250	0,080	0,0119	72,1
	1300	0,350	0,0144	76
	1350	0,256	0,0169	34

Заключение

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что использование промышленных отходов при синтезе клинкера способствует ускорению процесса минералообразования и снижению энергозатрат. Установлены основные закономерности кинетики минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера. При температуре 1350°С лимитирующей стадией для клинкера № 4 и № 6 является диффузия. Снижение температуры до 1250°С приводит к некоторому увеличению «n», что указывает на усиление влияния скорости химической реакции. С повышением температуры скорость реакция возрастает интенсивнее, чем подвижность ионов в расплаве, 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. Полученные данные подтверждают перспективность использования промышленных отходов в производстве строительных материалов, что способствует сокращению экологического воздействия и экономии природных ресурсов.

Литература:

- Maddalena, R. Can Portland cement be replaced by low carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements/R. Maddalena, J.J Roberts, A. Hamilton//J Clean Prod 2018. Vol.186. p.933-42.
- Liu, Z. Experimental and numerical investigations on the inhibition of freeze–thaw damage of cement-based materials by a methyl

Conclusions

Thus, as a result of the conducted research, it was found that the use of industrial waste in the synthesis of clinker helps to accelerate the process of mineral formation and reduce energy consumption. The basic laws of the kinetics of mineral formation in the synthesis of sulfoaluminate clinker have been established. At a temperature of 1350°С, the limiting stage for clinker No. 4 and No. 6 is diffusion. A decrease in temperature to 1250°С leads to a slight increase in “n”, which indicates an increased influence of the chemical reaction rate. With increasing temperature, the reaction rate increases more intensively than the mobility of ions in the melt, as a result of which the influence of the diffusion factor increases. A higher-quality clinker and cement based on it were obtained using aluminate slags during the firing of raw mixtures at a temperature of 1300 °С with an exposure time of 60 minutes. The data obtained confirm the prospects of using industrial waste in the production of building materials, which contributes to reducing environmental impact and saving natural resources.

References:

- Maddalena, R. Can Portland cement be replaced by low carbon alternative materials? A study on the thermal properties and carbon emissions of innovative cements/R. Maddalena, J.J Roberts, A. Hamilton//J Clean Prod 2018. Vol.186. p.933-42.
- Liu, Z. Experimental and numerical investigations on the inhibition of freeze–thaw damage of cement-based materials by a

- laurate/diatomite microcapsule phase change material/Z. Liu., J. Jiang., X. Jin., Y. Wang., Y. Zhang // *J Energy Storage* 2023. Vol.68. 107665.
3. Schneider, M., Sustainable cement production present and future/ M. Schneeder, M. Romer., M. Tschudin., H. Bolio// *Cement Concr Res* 2011. Vol. 41. № .7. p. 642-50.
4. Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*. Published by Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd, 1 Heron Quay, London E144JD. 1997. 457 p.
5. Потапова, Е.Н. Технологические, технические и организационно-управленческие решения для устойчивого развития и декарбонизации цементной отрасли /Е.Н. Потапова., Т.В. Гусева., Т.О. Толстых, Бубнов А.Г//*Техника и технология силикатов*. 2023. Т. 30, № 2.С.104-115.
6. Gartner, E. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete/E. Gartner., H. Hirao// *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol.78. Pp.126-142. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.012>.
7. Leitan, F. A look ahead: what will the cement plant look like in the near future/ F. Leitan// *Vzglyad vpered: kakim budet tsementnyy zavod v blizhayshe budushchem*. Cement and its application. Tsement i yego primeneniye. 2020. 1. pp.124-128.
8. Concrete is more than a material. It's about life/ Global Cement and Concrete Association (GCCA) of 03.05.2021.
9. Turner, L.K. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions. a comparison between geopolymers and OPC cement concrete/L.K. Turner, FG Collins // *Construct Build Mater*. 2013. Vol. 43. p. 125–30.
10. Hienola, A. The role of anthropogenic aerosol emission reduction in achieving the Paris Agreement's objective/A. Hienola, A. J. Pietikainen, D. O. Donnell, AI. Partanen AI, H. Korhonen, A. Laaksonen// *Vienna, Austria*. 2017.
11. Winnefeld, F. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements /F. Winnefeld., L.H., Martin L.H., C.J Müller., B. Lothenbach // *Construct. Build. Mater*. 2017. 155. Pp.154-163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217>.
12. Gartner, E. Low-CO₂ cements based on calcium sulfoaluminates/ E. Gartner, K. Quillin // *Sustainability in the Cement and Concrete Industry*, Norwegian Cement Association, 2007. Vol. 16. Pp. 95-105.
13. Tao, Y. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement / Y. Tao., A.V. Rahul., M.K. Mohan., G.D., Schutter., K.V. Tittelboom// *Cement Concr. Compos*. 2022. Article 104908. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104908.
14. Никитина, М.А. Оценочная характеристика качества кальцево-алюминатного цемента с использованием техногенных материалов/ М.А. Никитина., И.Н. Борисов., Т.И. Тимошенко// *АЛИТИНФОРМ: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2020. 4(61). С. 16-25.
15. Li, H. Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes/H. Li, DK Agrawal, J. Cheng, MR. Silsbee. // *Cement Concr. Res*. 2001. p. 311257 -61.
16. Więckowski, A. Automating CSA cement-based reinforced monolithic ceiling construction, Autom// A. Więckowski// *Construct*. 2020. Vol. 111. 103051. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.103051>.
17. 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, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120433>.
18. Mohan, M.K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete, / M.K. Mohan., A.V. Rahul., G. De Schutter., K. Van Tittelboom // *Construct. Build. Mater*. 2021. Vol.275. 122136, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122136>.
19. Sirtoli, D. Shrinkage and creep of high-performance concrete based on calcium sulfoaluminate cement/ D. Sirtoli., M. Wyrzykowski., P. Riva., S. Tortelli., M. Marchi., P. Lura// *Cem. Concr. Comps*. 2019. Vol. 78. p. 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.006>.
- methyl laurate/diatomite microcapsule phase change material/Z. Liu., J. Jiang., X. Jin., Y. Wang., Y. Zhang // *J Energy Storage* 2023. Vol.68. 107665.
3. Schneider, M., Sustainable cement production present and future/ M. Schneeder, M. Romer., M. Tschudin., H. Bolio// *Cement Concr Res* 2011. Vol. 41. № .7. p. 642-50.
4. Taylor, H.F.W. *Cement Chemistry*. Published by Thomas Telford Publishing, Thomas Telford Services Ltd, 1 Heron Quay, London E144JD. 1997. 457 p.
5. Potapova E.N., Guseva T.V., Tolstykh T.O., Bubnov A.G. Technological, technical, organizational and managerial solutions for the sustainable development and decarbonization of cement sector // *Technique and technology of silicates*. – 2023. Vol. 30, No2. – Pp. 104 – 115.
6. Gartner, E. A review of alternative approaches to the reduction of CO₂ emissions associated with the manufacture of the binder phase in concrete/E. Gartner., H. Hirao// *Cement and Concrete Research*. 2015. Vol.78. Pp.126-142. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2015.04.012>.
7. Leitan, F. A look ahead: what will the cement plant look like in the near future/ F. Leitan// *Vzglyad vpered: kakim budet tsementnyy zavod v blizhayshe budushchem*. Cement and its application. Tsement i yego primeneniye. 2020. 1. pp.124-128.
8. Concrete is more than a material. It's about life/ Global Cement and Concrete Association (GCCA) of 03.05.2021.
9. Turner, L.K. Carbon dioxide equivalent (CO₂-e) emissions. a comparison between geopolymers and OPC cement concrete/L.K. Turner, FG Collins // *Construct Build Mater*. 2013. Vol. 43. p. 125–30.
10. Hienola, A. The role of anthropogenic aerosol emission reduction in achieving the Paris Agreement's objective/A. Hienola, A. J. Pietikainen, D. O. Donnell, AI. Partanen AI, H. Korhonen, A. Laaksonen// *Vienna, Austria*. 2017.
11. Winnefeld, F. Using gypsum to control hydration kinetics of CSA cements /F. Winnefeld., L.H., Martin L.H., C.J Müller., B. Lothenbach // *Construct. Build. Mater*. 2017. 155. Pp.154-163. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.07.217>.
12. Gartner, E. Low-CO₂ cements based on calcium sulfoaluminates/ E. Gartner, K. Quillin // *Sustainability in the Cement and Concrete Industry*, Norwegian Cement Association, 2007. Vol. 16. Pp. 95-105.
13. Tao, Y. Recent progress and technical challenges in using calcium sulfoaluminate (CSA) cement / Y. Tao., A.V. Rahul., M.K. Mohan., G.D., Schutter., K.V. Tittelboom// *Cement Concr. Compos*. 2022. Article 104908. DOI: 10.1016/j.cemconcomp.2022.104908.
14. Nikitina, M.A. Ocenochaya harakteristika kachestva kal'cievo-alyuminatnogo cementsa s ispol'zovaniem tehnogennykh materialov/ M.A. Nikitina., I.N Borisov., T.I Timoshenko// *АЛИТИНФОРМ: Цемент. Бетон. Сухие смеси*. 2020. 4(61). С. 16-25.
15. Li, H. Microwave sintering of sulphoaluminate cement with utility wastes/H. Li, DK Agrawal, J. Cheng, MR. Silsbee. // *Cement Concr. Res*. 2001. p. 311257 -61.
16. Więckowski, A. Automating CSA cement-based reinforced monolithic ceiling construction, Autom// A. Więckowski// *Construct*. 2020. Vol. 111. 103051. <https://doi.org/10.1016/j.autcon.2019.103051>.
17. 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, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120433>.
18. Mohan, M.K. Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete, / M.K. Mohan., A.V. Rahul., G. De Schutter., K. Van Tittelboom // *Construct. Build. Mater*. 2021. Vol.275. 122136, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.122136>.
19. Sirtoli, D. Shrinkage and creep of high-performance concrete based on calcium sulfoaluminate cement/ D. Sirtoli., M. Wyrzykowski., P. Riva., S. Tortelli., M. Marchi., P. Lura// *Cem. Concr. Comps*. 2019. Vol. 78. p. 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2019.02.006>.

20. Valenti, G. High-temperature synthesis of calcium sulphoaluminate from phosphogypsum, G. Valenti, L. Santoro, R. Garofano//Thermochim. Acta 1987. Vol 113. P. 269–275.
21. Ma, S. Alite-ye'elimate 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.
22. Xuerun, Li. Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide// Li Xuerun., Yu Zhang., Shen Xiaodong., Wang Qianqian., Pan Zhigang., Cement and Concrete Research 2014. Vol.55. p. 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.006>.
23. Мин Хейн Хтет. Получение сульфоалюминатного цемента и исследование его свойств/ Мин Хейн Хтет, Е.Н. Потапова // Международное аналитическое образование АЛИТинформ: Цемент. Бетон. Сухие строительные смеси. 2023. Т.3. № 72.С. 2-9.
24. 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.
25. Мамыкин, П. С. Кинетика образования силикатов в системе CaO – SiO₂/ П. С. Мамыкин, С. Г. Златкин // Журнал физической химии. 1937. Т.9. №3. С. 393 – 406.
26. Потапова, Е. Н. Интенсификация процесса алитообразования в оксидно-солевых расплавах [Текст]: дис ...канд. техн. наук: 05.17.11 /Е. Н. Потапова. М., 1983. 271 с.
27. Мин Хейн Хтет, Кинетика минералообразования при синтезе сульфоалюминатного клинкера/ Мин Хейн Хтет, Е. Н. Потапова, И.Ю Бурлов// Успехи в химии и химической технологии.2022., Т. 36., № 3(252)., С. 106-108.
- Concr. Comps. 2019. Vol. 78. p. 61–73. <https://doi.org/10.1016/j.cemcon-comp.2019.02.006>.
20. Valenti, G. High-temperature synthesis of calcium sulphoaluminate from phosphogypsum, G. Valenti, L. Santoro, R. Garofano//Thermochim. Acta 1987. Vol 113. P. 269–275.
21. Ma, S. Alite-ye'elimate 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.
22. Xuerun, Li. Kinetics of calcium sulfoaluminate formation from tricalcium aluminate, calcium sulfate and calcium oxide// Li Xuerun., Yu Zhang., Shen Xiaodong., Wang Qianqian., Pan Zhigang., Cement and Concrete Research 2014. Vol.55. p. 79-87. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2013.10.006>.
23. Min Hein Htet. Poluchenie sulfoalyuminatnogo cementa i issledovanie ego svoystv/ Min Hein Htet, E.N. Potapova // Mezhdunarodnoe analiticheskoe obrazovanie ALITinform: Cement. Beton. Suhie stroitel'nye smesi. 2023. T.3. № 72.S. 2-9.
24. 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.
25. Mamykin, P. S. Kinetika obrazovaniya silikatov v sisteme CaO – SiO₂/ P. S. Mamykin, S. G. Zlatkin // Zhurnal fizicheskoy himii. 1937. T.9. №3. S. 393 – 406.
26. Potapova, E. N. Intensifikaciya processa alitoobrazovaniya v oksidno-solevyh rasplavah [Tekst]: dis ...kand. tehn. nauk: 05.17.11 /E. N. Potapova. M., 1983. 271 s.
27. Min Hein Htet, Kinetika mineraloobrazovaniya pri sinteze sulfoalyuminatnogo klinkera/ Min Hein Htet, E. N. Potapova, I.Yu Burlov// Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii.2022., T. 36., № 3(252)., S. 106-108.

Мин Хейн Хтет – аспирант факультета технологии неорганических веществ и высокотемпературных материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

E-mail: minhein29@mail.ru (автор для связи)

Потапова Екатерина Николаевна - д.т.н., профессор кафедры химической технологии композиционных и вяжущих материалов, РХТУ им. Д. И. Менделеева, Россия, Москва.

E-mail: potapova.e.n@muctr.ru.

Рудомазин Виктор Викторович – начальник отдела Федеральное государственное автономное учреждение «Научно-исследовательский институт «Центр экологической промышленной политики». *E-mail:* v.rudomazin@eipc.center.

Вклад авторов: *Мин Хейн Хтет* – разработка методик, обработка материала, написание статьи; *Потапова Е.Н.* – научное руководство, научное редактирование статьи; *Рудомазин В.В.* – разработка методик, обработка материала, написание статьи.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Min Hein Htet - Postgraduate student, studying at the Faculty of Technology of Inorganic Substances and High-temperature Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Russia, Moscow. *E-mail:* minhein29@mail.ru (author for contact)

Potapova Ekaterina Nikolaevna - Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Chemical Technology of Composite and Binding Materials, D. I. Mendeleev Russian State Technical University, Moscow, Russia. *E-mail:* potapova.e.n@muctr.ru.

Rudomazin Viktor Viktorovich – Head of the Department of the Federal State Autonomous Institution "Scientific Research Institute "Center for Environmental Industrial Policy".

E-mail: v.rudomazin@eipc.center

Contribution of the authors: *Min Hein Htet* – development of methods, processing of material, writing an article; *Potapova E.N.* – scientific guidance, scientific editing of the article; *Rudomazin V.V.* – development of methods, processing of material, writing an article.

The authors declare that there is no conflict of interest.