

УДК 666.942

СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

**КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ЦЕМЕНТА, РАЗРАБОТАННОГО НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТНЯКА ТРАВЕРТИНА, ОТХОДОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ И БАЗАЛЬТА****Армине Степановна Меймарян \*, Николай Вагинакович Чилингарян***Национальный университет архитектуры и строительства Армении, г. Ереван, РА**\*[meimaryan@mail.ru](mailto:meimaryan@mail.ru)*

*Физико-химическим анализом спеков клинкеров, полученных из смесей разработанных на основе известняка травертина Араратского месторождения, отходов Араратской золотоизвлекательной фабрики и базальта, выявлена особенность их клинкерообразования. Установлено, что введение в состав смеси минерализующей добавки -  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  способствует практически полному исключению из состава клинкера минерала  $\text{C}_3\text{A}$  и появлению алюмосиликата кальция состава  $\text{C}_5\text{A}_3$ . Исключение из состава клинкера одного из основного источника коррозии, дает возможность получения цемента, стойкого по отношению к водам, содержащих сульфат ионы.*

**Ключевые слова:** *отходы золотоизвлекательной фабрики, отходы переработки базальта, изотропные кристаллы, модульные характеристики, деполимеризация*

**Введение**

Как известно, качественные характеристики любого конечного продукта приобретаются в процессе технологической переработки исходного сырья или смеси. В последующем, в период их эксплуатации, в результате физических и физико-химических факторов качественные характеристики претерпевают ряд изменений, которые могут привести к изменению их прочностных или деформационных показателей вплоть до критических их значений, что может привести к разрушению конструкций или сооружений. Поэтому период, начиная с момента эксплуатации конструкций, зданий и сооружений до наступления их критических качественных показателей деструкции, когда ещё материал (бетон) сохраняет свои структурные параметры, сложившиеся в технологический период их приготовления, определяет их долговечность. Процессы деструкции, протекающие под действием физических, химических и физико-химических факторов, как правило, именуются коррозией, усиливается при одновременном воздействии внешних нагрузок и агрессивных жидкостей или же агрессивной жидкой среды с попеременным замерзанием и оттаиванием [1-3].

Кроме указанных факторов большую разрушительную активность по отношению к материалам строительного назначения, по утверждению академика В.И. Вернадского, проявляют животные и растительные микроорганизмы.

Исходя из вышеизложенного, объектом исследования стало изучение коррозионной стойкости цемента, разработанного на основе известняка травертина Араратского месторождения и отходов Араратской золотоизвлекательной фабрики. Изучением указанных материалов [4], а также расчетом сырьевых смесей, полученных на их основе, выявлено, что по

своему химико-минералогическому составу разработанные смеси должны обеспечить достаточно высокую коррозионную стойкость полученных цементов.

Анализом расчетных данных смесей установлен оптимальный состав сырьевой смеси, состоящей из известняка травертина - 74,5%, отхода золотоизвлекательной фабрики - 24%, базальта - 1,5%.

Расчетные модульные характеристики клинкера и минералогический состав представлены в таблице.

**Таблица**  
**Расчетные модульные характеристики клинкера и минералогический состав**

Модульные характеристики			Минералогический состав клинкера, %			
$KH$	$n$	$p$	$C_3S$	$C_2S$	$C_3A$	$C_4AF$
0,91	2,4	1,1	60,90	18,33	3,31	16,29

С целью интенсификации процесса клинкерообразования сырьевые смеси готовились как с минерализатором  $Na_2SiF_6$ , так и без него. Расход минерализатора принимался 2,0% от массы смеси.

Подготовка смеси проводилась в следующем порядке. После измельчения сырьевых компонентов до остатка на сите 008 от  $5 \pm 1\%$  и их гомогенизации (согласно расчетному процентному содержанию) смесь увлажнялась 8...10% водой, и прессовалась в виде таблеток под давлением 20...25 МПа. Предварительно подсушенные при температуре 105...110°C таблетки подавались на обжиг. Обжиг проводился в печи с силлитовыми нагревателями с подъемом температуры 5...7°C в минуту. После достижения 900°C проводилась температурная выдержка в течение 15 минут. За конечную температуру обжига приняты 1200, 1300, 1350, 1400 и 1450°C. При достижении указанных температур полученные спеки клинкеров извлекались из печи и подвергались резкому охлаждению холодным воздухом.

Физико-химическими методами анализа полученных спеков клинкеров установлена следующая закономерность. Химический состав спеков клинкеров незначительно отличается от их расчетных данных. В клинкерах без минерализирующей добавки вплоть до температуры 1300°C включительно, усвоение извести протекает несколько медленно, чем с добавкой. Данное обстоятельство объясняется действием фтор иона добавки. Действие фтор иона проявляется не только на карбонатный компонент сырьевой смеси, способствуя диссоциации  $CaCO_3$  при более низких температурах, но и на алюмосиликатном ее составляющем. Так, в присутствии фтор иона снижается температура превращения кварца в кристоболит. Приближение температур разложений  $CaCO_3$  и алюмосиликатного компонента, как известно, резко интенсифицирует процессы клинкерообразования уже в интервале температур от 900° до 1200°C.

Резкая же интенсификация усвоения оксида кальция при появлении жидкой фазы свидетельствует о том, что применение минерализатора способствует также снижению вязкости клинкерного расплава. Причем, относительно малое количество расплава компенсируется ее низкой вязкостью. Причина этого явления кроется в замене одного иона

кислорода в тетраэдре  $[SiO_4]^{4-}$  на фтор, что приводит к разрушению кремнекислородного каркаса алюмосиликатного расплава. С другой стороны, согласно данным Ю.М. Бутта и В.В. Тимашева [5], радикал  $SO_4^{2-}$  являясь менее электроотрицательным, чем  $SO_4^{4-}$ , может привести к отрыву ионов кислорода от кремнекислородных группировок и некоторой деполимеризации кремнекислородных цепей расплава.

Анализом данных химического анализа полученных спеков клинкеров установлено, что практически полное усвоение извести в смесях без минерализующей добавки завершается при температуре  $1450^{\circ}C$ , тогда как введение минерализатора способствует снижению температуры усвоения в область температур  $1350...1400^{\circ}C$ .

Результаты рентгенофазового и петрографического методов исследования синтезированных клинкеров подтверждают данные, полученные методом химического анализа. В спеках клинкеров без добавки выявлены все основные клинкерные минералы. Сопоставительным анализом этих клинкеров и клинкеров с минерализующей добавкой установлено, что введение добавки достаточно наглядно приводит к изменению фазового состава и микроструктуры минералов.

Изменение фазового состава в первую очередь выражается исключением трехкальциевого алюмината и идентификацией в их криптокристаллической части (промежуточной фазе) изотропных мелких кристалликов, имеющих в поперечнике размеры не более  $10 \text{ мкм}$  с показателем светопреломления  $N=1,610$ , что отождествляется алюминату кальция состава  $C_3A_3$  ( $C_{12}A_7$ ). Клинкер характеризуется более четкой кристаллизацией минералов - силикатов.

### Закключение

Обобщением результатов анализов можно придти к заключению, что изменением фазового состава клинкера с минерализующей добавкой и исключением из его состава одного из основных источников коррозии можно получить цемент, имеющий достаточно высокую стойкость к водам, содержащих сульфат ионы.

## ԿՐԱՔԱՐ ՏՐԱՎԵՐՏԻՆԻ, ՈՍԿԵԿՈՐԶՄԱՆ ՖԱԲՐԻԿԱՅԻ ԵՎ ԲԱԶԱԼՏԻ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ ՄՇԱԿՎԱԾ ՑԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻՈՆ ԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅՈՒՆԸ

### Արմինե Ստեփանի Մեյմարյան\*, Նիկոլայ Վադինսկի Զիլինգարյան

Ճարտարապետության և շինարարության Հայաստանի ազգային համալսարան, ք. Երևան, ՀՀ

\*[meimaryan@mail.ru](mailto:meimaryan@mail.ru)

Արարատի կրաքար տրավերտինի, ոսկեկորզման ֆաբրիկայի և բազալտի թափոնների հիման վրա ստացված կլինկերների եռակալվածքների ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությամբ ի հայտ են բերված դրանց կլինկերագոյացման առանձնահատկությունները: Ապացուցված է, որ հումքախառնուրդի մեջ միներալիզացնող հավելանյութի՝  $Na_2SiF_6$ -ի ներմուծումը նպաստում է կլինկերում  $C_3A$  միներալի գործնական բացառմանը և դրա փոխարեն  $C_5A_3$  միներալի գոյացմանը: Կլինկերի կազմից  $C_3A$  միներալի՝ սուլֆատային կոռոզիայի հիմնական աղբյուրի

բացառումը հնարավորություն է տալիս ստանալ ցեմենտներ, որոնք կայուն են սուլֆատ խոններ պարունակող ջրերում:

**Առանցքային բառեր.** ոսկեկորզման ֆաբրիկայի թափոն, բազալտի մշակման թափոն, իզոտրոպային բյուրեղներ, մոդուլային բնութագրեր, դեպոլիմերիզացիա

## **CORROSION RESISTANCE OF CEMENT TREATED ON THE BASE OF TRAVERTINE LIMESTONE, WASTE OF GOLD-MINING PLANT AND BASALT**

**Armine Meymaryan\*, Nikolay Chilingaryan**

*National university of architecture and construction of Armenia, RA, Yerevan*

*\*[meimaryan@mail.ru](mailto:meimaryan@mail.ru)*

*By the physical and chemical analysis of the peculiarities of clinkers obtained from the mixture of travertine limestone of Ararat deposit, from the waste of Ararat gold-mining plant and basalt were revealed.*

*The introduction of a mineralizing additive  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  in the synthesis contributes to change in the phase composition of the clinker, which is expressed by substitution of  $\text{C}_3\text{A}$  for  $\text{C}_5\text{A}_3$ . The exclusion of  $\text{C}_3\text{A}$  in the structure of clinker, which is the main cause of sulphate corrosion, gives a possibility to produce corrosion resistant cements, especially in a sulphate ion-containing environment.*

**Keywords:** gold-mining plant, basalt processing waste, isotopic crystals, modular characteristics, depolymerization

### **Литература**

1. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1980. - С 368-375.
2. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. – М.: Изд. АСВ, 2003. – 192 с.
3. Шмитько Е.И., Крылов А.В., Шаталов В.В. Химия цемента и вяжущих веществ. – СПб., 2006. – 200 с.
4. Меймарян А.С., Саргсян А.А., Чилингарян Н.В. Возможности получения коррозионно-стойких цементов на основе технического сырья // Известия НУАСА. – 2016. – N 3. - С. 46-49.
5. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Процессы кристаллообразования протекающие при обжиге портландцементных сырьевых смесей // Технология и свойства специальных цементов. – М.: Стройздат, 1967. – С. 52-87.

### **References**

1. Butt, U.M., Sichov, M.M., Timashev, V.V. (1980), *Ximicheskaya texnologiya vijuyushix materialov* [Chemical technology of binders]. Moscow, Visshaya shkola [High school], pp. 219-236.

2. Fedosov, S.V., Bazanov, S.M. (2003), *Sulfatnaya korrozia betona* [Sulfate corrosion of concrete]. Moscow, ACB Publ., 192 p.
3. Shmidko, E.I., Krilov, A.V., Shatalov, V.V. (etc.) (2006), *Ximia cementa i viajushikh veshestv* [Chemistry of cement and binder materials]. Sankt-Peterburg, 200 p.
4. Meymaryan, A.S., Sargsyan, A.A., Chilingaryan, N.V. (2016), “Vozmojnosti poluchenia korozionostoikikh cementov na osnove tekhnicheskovo sirya” [Possibilities of producing corrosion-resistant cements based on technical raw materials]. *Izvestia NUASA* [Bulletin of NUACA], no.3, pp. 46-49 (in Russian)
5. Butt, U.M., Timashev, V.V. (1967), “Procesi klinkeraobrazovaniya protikayushiye pri objige portlandcementnikh smesey” [Processes of crystal formation that occur during roasting portland cement raw mixtures]. *Texnologiya i svoystva specialnikh cementov* [Technology and properties of special cements]. Moscow, Stroyizdat Publ., pp. 52-87.

Աշխատանքն իրականացված է ՀՀ պետական բուլժեից գիտական և գիտատեխնիկական գործունեության բազային ֆինանսավորմամբ «ՀՀ քաղաքաշինական, ճարտարապետական և շինարարական համալիրների կայուն զարգացման ուղիների բացահայտում, ճշգրտում, ներդրման առաջարկությունների և հանձնարարականների մշակում՝ մշտական մոնիտորինգի կիրառմամբ» ծրագրի շրջանակում:

**Մեյմարյան Արմինե Ստեփանի, տ.գ.թ., դոց.** (ՀՀ, ք.Երևան) - ՃՀՀԱՀ, Ակ. Ալ. Թամանյանի անվան Քաղաքաշինության, ճարտարապետության և շինարարության պրոբլեմային լաբորատորիա, գ.ա., Քիմիայի, կապակցող նյութերի և սիլիկատների ամբիոն, (+374)10541491, (+374)93111084, [meimaryan@mail.ru](mailto:meimaryan@mail.ru), **Չիլինգարյան Նիկոլայ Վադիկանի, տ.գ.դ., պրոֆ.** (ՀՀ, ք.Երևան) - ՃՀՀԱՀ, Ակ. Ալ. Թամանյանի անվան Քաղաքաշինության, ճարտարապետության և շինարարության պրոբլեմային լաբորատորիա, ա.գ.ա., Քիմիայի, կապակցող նյութերի և սիլիկատների ամբիոնի վարիչ, (+374)10541491, (+374)94681188

**Меймарян Армине Степановна, к.т.н., доц.** (РА, г.Ереван) - НУАСА, Проблемная лаборатория Градостроительства, архитектуры и строительства им. акад. Ал. Таманяна, н.с., кафедра Химии, силикатов и вяжущих материалов, (+374)10541491, (+374)93111084, [meimaryan@mail.ru](mailto:meimaryan@mail.ru), **Чилингарян Николай Вагинакович, д.т.н., проф.** (РА, г.Ереван) - НУАСА, Проблемная лаборатория Градостроительства, архитектуры и строительства им. акад. Ал. Таманяна, с.н.с., кафедра Химии, силикатов и вяжущих материалов, зав. кафедрой, (+374)10541491, (+374)94681188

**Meymaryan Armine, doctor of philosophy (Ph.D) in engineering, associate professor** (RA,Yerevan)-NUACA, Problem Laboratory of Architecture and Construction after Academician Al. Tamanyan, Scientific Researcher, Chair of Chemistry, Binding Materials and Silicates,(+374)10541491, (+374) 943111084; **Chilingaryan Nikolay, doctor of sciences (engineering), professor** (RA,Yerevan) - NUACA, Problem Laboratory of Architecture and Construction after Academician Al. Tamanyan, Senior Scientific Researcher, Head of Chair of Chemistry, Binding Materials and Silicates, (+374) 10541491, (+374) 94681188.

Ներկայացվել է՝ 12.06.2018թ.

Ընդունվել է տպագրության՝ 14.06.2018թ.