

*А. А. Саргсян,
А. С. Меймарян*

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ КОРРОЗИОННОСТОЙКИХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ

Исследование направлено на разработку, на базе местного сырья цементных шихт для получения клинкера нормированного состава и, на его основе коррозионностойких цементов и бетонов.

Комплексом физико-химических методов анализа природной сырьевой базы и отходов производств Республики Армения выявлено, что для решения поставленной задачи наиболее перспективными сырьевыми компонентами могут стать – мергель Кармирсарского месторождения и отходы Араратской золотоизвлекательной фабрики.

Благоприятная природа и химико-минералогический состав известкового мергеля, в отличие от чистого известняка-травертина, в сочетании с полиминеральными отходами не только должны обеспечить высокую реакционную способность разработанных цементных шихт, но и, как показывают расчетные данные, способствуют получению такого фазового состава клинкера, который обеспечит получение водостойких цементов (бетонов).

Ключевые слова: *мергель, отходы, клинкер, фазово-минералогический состав, коррозия цементного камня.*

Портландцементный бетон и железобетон являются наиболее распространенными строительными материалами, имеющими широкий диапазон различных свойств и разное назначение. Обладая рядом положительных строительно-технических свойств, они характеризуются существенным недостатком – относительно низкой коррозионной стойкостью, т.е. стойкостью по отношению к действию вод различного состава, температурным и влажностным переменам окружающей среды, загрязняющих веществ автотранспорта и промышленных предприятий и т.д. .

Коррозионные процессы наносят колоссальный ущерб не только строительному, но и всем отраслям промышленного производства. Поэтому проблема повышения надежности и долговечности строительных конструкций, зданий и сооружений в целом приобретает особую актуальность.

Согласно многочисленным исследованиям, в частности [1-5], установлено, что долговечность бетонных изделий и конструкций предопределяется в основном микроструктурой цементного камня, которая в свою очередь зависит от вида применяемого цемента, его минералогического состава, химических связей образующихся между составляющими этой структуры.

Определенную роль в долговечности бетона играет его макроструктура, которая определяется соотношением твердой и жидкой фаз бетонной смеси (водоцементным отношением), качеством адгезионных связей в контактной зоне цементный камень–заполнители.

Исходя из изложенного следует, что искусственно регулируя процессы формирования той или иной структуры, можно в широких пределах изменять как свойства бетона, так и повышать его долговечность.

Целью представленной работы является изыскание возможности разработки составов цементных шихт обеспечивающих получению таких фазовых составов цементов, которые должны способствовать повышению коррозионной стойкости в различных условиях их эксплуатации. Для решения поставленной задачи первостепенным является правильный выбор сырьевых компонентов, характеризующихся однородностью, благоприятным химико–минералогическим составом, легкостью переработки, которые в общем предопределяют их технологичность.

Анализом природной сырьевой базы и отходов различных производств Республики Армения выявлено, что наиболее перспективными компонентами для разработки указанных цементных шихт могут стать: мергель Кармирсарского месторождения и отходы–хвосты Араратской золотоизвлекательной фабрики. Следует отметить, что отходы указанной фабрики ранее были изучены Н. В. Чилингаряном [6], и, использованы в качестве алюмосиликатного компонента, в сочетании с известняком–травертином, для получения высокоактивных цементов.

Изучение качества мергеля указанного месторождения показало, что в соответствии с классификацией, принятой в цементной промышленности, его можно отнести к известковому мергелю, так как по данным химического анализа представительных проб содержание СаО в них колеблется в пределах 45...52%. Средний химический состав мергеля приведен в табл. 1.

Помимо определения химического состава, оценка качества мергеля проводилась по минералогическому составу с использованием современных методов физико–химического анализа (петрографический, рентгенофазовый, дифференциально–термический) и физико–механическим свойствам. Порода сильно трещиноватая, характеризуется пелитовой структурой, состоит из тонкокристаллического кальцита, частично доломита и мельчайших глинистых частиц. Глинистая часть в основном представлена минералами каолинитом и иллитом (гидрослюда), а также мелкодисперсным кварцем. Большая трещиноватость породы предопределяет ее более легкую размолоспособность, а высокая дисперсность углекислого кальция и глинистых частиц– тесный контакт между ними, вплоть до взаимного их проникновения, обуславливают весьма высокую реакционноспособность этого вида цементного сырья, создавая более благоприятные условия протекания реакций клинкерообразования, чем применение чистого известняка–травертина.

Проверкой модульных характеристик мергеля выявлено, что значение коэффициента насыщения (КН) равно 1,46; силикатного модуля (п)– 2,42 и глиноземного модуля (р)– 1,16.

Относительно высокое значение коэффициента насыщения предопределяет возможность использования мергеля Кармирсарского месторождения в качестве известнякового компонента цементных сырьевых смесей.

В качестве алюмосиликатного компонента сырьевых смесей нами рассмотрены как отходы–хвосты золотоизвлекательной фабрики, так и глина Араратского месторождения, средние химические составы которых приведены также в табл. 1.

Обзором данных, приведенных в табл.1, установлена особенность химического состава каждого алюмосиликатного компонента. Отходы–хвосты характеризуются достаточно высоким содержанием оксида магния, а глина повышенным количеством щелочей.

Комплексным анализом минералогического состава выявлено наличие в отходах–хвостах глинистых минералов монтмориллонитовой и каолинитовой группы, а также кварца, кальцита, доломита, и рудных минералов (пирита и халькопирита). Минералогический состав глины

представлен минералами группы монтмориллонита, кварцем, плагиоклазом, кальцитом и редкими зернами биотита.

Спектральным анализом представительных проб сырья, особенно в отходах–хвостах, выявлено наличие в них эффективных микрокомпонентов, таких как хром, марганец, фосфор, титан и т.д., которые должны благоприятно отразиться не только на процессах клинкерообразования, но и на качестве получаемого клинкера.

Согласно поставленной задаче, при расчете предполагаемых сырьевых смесей, нами охвачены составы с широкими пределами варьирования значений коэффициента насыщения, силикатного и глиноземного модулей. Расчетные характеристики отобранных составов приведены в табл. 2 и 3.

Анализ расчетных данных разработанных сырьевых смесей, представленных в табл. 2 и 3 показывает, что в плане поставленной задачи, наиболее предпочтительными являются составы 1-4. Применение в качестве алюмосиликатного компонента глины Араратского месторождения не только приводит к относительному повышению щелочи в составе смесей, но и способствует увеличению содержания, наименее стойкого по отношению к коррозии минерала C_3A .

Таблица 1

Средний химический состав компонентов приведенные к 100%

| Наименования компонента | Содержание оксидов, % | | | | | | | | | |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|--------|------|------------------|------------------|-----------------|-------|
| | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | п.н.п. | MgO | R ₂ O | TiO ₂ | SO ₃ | проч. |
| Мергель | 10,52 | 2,034 | 2,01 | 47,63 | 36,77 | 0,15 | 0,34 | – | 0,09 | 0,14 |
| Отходы-хвосты | 51,45 | 9,77 | 11,60 | 5,58 | 10,45 | 9,32 | 1,03 | 0,18 | 0,11 | 0,51 |
| Глина | 43,62 | 11,85 | 5,43 | 16,95 | 15,51 | 1,90 | 3,82 | 0,12 | 0,1 | 0,70 |
| Шлаки Алавердские | 36,20 | 5,60 | 52,05 | 3,60 | – | 2,27 | 0,02 | – | 0,05 | 0,21 |

Таблица 2

Расчетный химический состав клинкеров

| N | Состав смеси, % | Химический состав клинкера | | | | | | | | |
|---|--|----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|------------------|-----------------|------------------|-------|
| | | Содержание оксидов, % | | | | | | | | |
| | | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | R ₂ O | SO ₃ | TiO ₂ | проч. |
| 1 | Мергель - 88,37 Отходы - 11,63 | 23,06 | 4,84 | 4,72 | 64,49 | 1,63 | 0,62 | 0,15 | 0,03 | 0,46 |
| 2 | Мергель - 89,70 Отходы - 10,30 | 22,36 | 4,72 | 4,55 | 65,64 | 1,46 | 0,62 | 0,15 | 0,03 | 0,48 |
| 3 | Мергель - 90,94 Отходы - 9,06 | 21,69 | 4,62 | 4,40 | 66,77 | 1,28 | 0,59 | 0,14 | 0,03 | 0,47 |
| 4 | Мергель - 89,80 Отходы - 9,96 Шлаки - 0,24 | 22,25 | 4,67 | 4,67 | 65,74 | 1,40 | 0,62 | 0,15 | 0,02 | 0,48 |
| 5 | Мергель - 87,36 Глина - 12,64 | 22,30 | 5,37 | 3,72 | 66,37 | 0,36 | 1,13 | 0,15 | 0,03 | 0,57 |
| 6 | Мергель - 89,00 Глина - 11,00 | 21,60 | 5,17 | 3,65 | 67,48 | 0,32 | 1,05 | 0,15 | 0,02 | 0,56 |
| 7 | Мергель - 87,36 Глина - 10,68 Шлаки - 1,96 | 22,00 | 5,16 | 5,07 | 65,69 | 0,36 | 1,00 | 0,17 | 0,02 | 0,54 |

Расчетные модульные характеристики и минералогический состав клинкеров

| Номер состава | Модули | | | Минералогический состав, % | | | |
|---------------|--------|------|------|----------------------------|------------------|------------------|-------------------|
| | КН | n | p | C ₃ S | C ₂ S | C ₃ A | C ₄ AF |
| 1 | 0,85 | 2,41 | 1,03 | 48,19 | 29,75 | 4,82 | 14,35 |
| 2 | 0,90 | 2,41 | 1,04 | 59,48 | 19,23 | 4,80 | 13,83 |
| 3 | 0,95 | 2,40 | 1,05 | 70,06 | 9,33 | 4,82 | 13,38 |
| 4 | 0,90 | 2,38 | 1,00 | 59,18 | 19,14 | 4,44 | 14,18 |
| 5 | 0,90 | 2,45 | 1,44 | 59,32 | 19,18 | 6,92 | 11,31 |
| 6 | 0,95 | 2,45 | 1,41 | 69,77 | 9,29 | 6,50 | 11,10 |
| 7 | 0,90 | 2,15 | 1,02 | 58,52 | 18,92 | 5,09 | 15,29 |

Сопоставительная оценка первых четырех составов показывает, что первый состав характеризуется относительно пониженным содержанием C₃S и достаточно высоким содержанием минерала C₂S. Данное обстоятельство, согласно литературным данным, предопределяет его водостойкость, а умеренное количество минерала C₃A в нем должно придать цементу, полученному на основе указанного состава, достаточную стойкость по отношению к сульфатной коррозии.

Состав под номером три отличается высоким содержанием минерала алит, что предопределяет высокую прочность будущего цемента и, одновременно, относительно низкую его водостойкость.

Что касается составов 2 и 4, они по своим химико–минералогическим составам почти идентичны. Некоторое пониженное значение силикатного модуля, а также содержание минералов C₃S и C₃A в четвертом составе, должно способствовать не только более легкой спекаемости этого состава, но и повышению коррозионной стойкости.

Таким образом, обобщением результатов физико–химических методов анализа указанных сырьевых материалов и расчетных данных составов разработанных на их основе можно заключить, что благоприятная природа и химико–минералогический составы мергеля Кармирсарского месторождения и отходов–хвостов Арапатской золотоизвлекательной фабрики должны способствовать нормальному протеканию процессов клинкерообразования и получению такого фазового состава клинкера, который обеспечит более высокую водостойкость и, что особенно важно–сульфатостойкость.

Հ.Ա. Մարգարյան,
Ա.Ս. Մեյմարյան

ԿՈՌՈԶԻԱՎԱՅՈՒՆ ՑԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՄՇԱԿՈՒՄԸ ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԲՆԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻ ԵՎ ԱՐԴՅՈՒՆԱԲԵՐԱԿԱՆ ԹԱՓՈՆՆԵՐԻ ՀԻՄԱՆ ՎՐԱ

Հետազոտությունները ուղղված են տեղական հումքային բազայի հիման վրա ցեմենտային բովախառնուրդների մշակմանը՝ նորմավորված կազմերի կլինկերի ու դրա հենքով կոռոզիակայուն ցեմենտների և բետոնների ստացմանը:

Հայաստանի Հանրապետության բնական հումքային բազայի և արտադրական թափոնների համալիր ֆիզիկաքիմիական հետազոտման եղանակներով բացահայտված է, որ դրված խնդրի լուծման համար առավել նպատակահարմար հումքային բաղադրիչներ կարող են դառնալ Կարմիր սարի հանքավայրի մերգելը և Արարատի ոսկեկորզման ֆաբրիկայի թափոնները:

Ի տարբերություն մաքուր կրաքար տրավերտինի, կրային մերգելների բարենպաստ բնույթը և քիմիամիներալային կազմը՝ բազմամիներալային թափոնների զուգակցմամբ, ոչ միայն պետք է ապահովեն մշակված ցեմենտային բովախառնուրդների բարձր ռեակցիոն ունակությունն, այլ նաև, ինչպես ցույց են տալիս հաշվարկային տվյալները, նպաստում են կլինկերի այնպիսի ֆազային կազմի գոյացմանը, որը հնարավորություն կստեղծի ստանալ ջրակայուն ցեմենտներ (բետոններ):

Առանցքային բառեր. մերգել, կլինկեր, ցեմենտաքարի կոռոզիա, թափոն, ֆազամիներալային կազմ:

H.A. Sargsyan,
A.S.Meymaryan

DEVELOPMENT OF CORROSION-RESISTANT CEMENT COMPOSITION ON THE BASIS OF NATURAL RESOURCES AND PRODUCTION WASTES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

The goal is the development of cement mixture on the basis of local raw materials for the normalized compositions of clinker and production of corrosion-resistant cements and concretes on their base.

The physical and chemical methods of analysis of production wastes and natural resource of RA revealed that the most promising raw material components are Karmirsar-marl deposits and Ararat Gold Recovery Company production wastes.

The favorable nature and chemical-mineralogical composition of lime marl, unlike pure limestone-travertine, coupled with multiminerale waste must not only ensure a high reactivity of the developed cement blends, as calculated data show, but also they contribute the production of such a phase of clinker, that provides water - resistant cement (concretes).

Keywords: marl, wastes, clinker, phase-mineralogical composition, corrosion of cement stone.

Литература

1. Бутт Ю.М., Тимашев В.В. Портландцемент (минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации). М.: Стройиздат, 1974. 328с.
2. Вернигорова В.Н., Королев Е.В., Еремкин А.И., Соколова Ю.А. Коррозия строительных материалов. М.: Палеотип, 2007. 176с.
3. Штарк И. Щелочная коррозия бетона. Киев, 2010. 166с.
4. Иванов Ф.М., Любарская Г.В., Розенталь Н.К. Взаимодействие заполнителей бетона со щелочами цемента и бетона// Бетон и железобетон. 1995. N1. С.15.
5. Федосов С.В., Базанов С.М. Сульфатная коррозия бетона. М.: АСБ, 2003. 192с.
6. Чилингарян Н.В. Технологические и физико-химические особенности синтеза высокоактивных цементов с использованием промышленных отходов: Дисс. ... д-ра техн.наук. Ереван, 1998. 280с.

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

Հայկ Արարատի Սարգսյան (ՀՀ, ք. Երևան) – ԵՃՇՊՀ ռեկտորի խորհրդական, Քիմիայի, կապակցող նյութերի և սիլիկատների ամբիոնի առկա ասպիրանտ, հեռ. բջջ. (91)701101: Մեյմարյան Արմինե Ստեփանի, տ.գ.թ. (ՀՀ, ք. Երևան) – ԵՃՇՊՀ, Քիմիայի, կապակցող նյութերի և սիլիկատների ամբիոն, հեռ. բջջ. (94)111084:

Տարգսյան Այկ Արարատովիչ, (ՔԱ, շ.Երևան) – ԵԴՄԱՍ, советник ректора, аспирант кафедры Химии, силикатов и вяжущих материалов, тел. моб. (91)701101: Меймарян Армине Степановна, к.т.н. (ՔԱ, շ.Երևան) – ԵԴՄԱՍ, Кафедра Химии, силикатов и вяжущих материалов, тел. Моб. (94)111084

Hayk Ararat Sargsyan (RA, Yerevan) – YSUAC, advisor of the Rector of youth affairs, postgraduate students, chair of Chemistry and Binding Materials, cell. +37491701101; Meymaryan Armine Stepan, doctor of Philosophy (Ph.D) in Engineering (RA Yerevan) – YSUAC, chair of Chemistry and Binding Materials, cell phone. +37494111084

Ներկայացվել է՝ 05.12.2012թ.

Ընդունվել է տպագրության՝ 21.12.2012թ.