

Н.В. Чилингарян, А.А. Саркисян

## ТЕПЛОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЦЕМЕНТНЫХ СЫРЬЕВЫХ СМЕСЯХ НА ОСНОВЕ МЕРГЕЛЯ КАРМИРСАРСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ И ОТХОДОВ ЗОЛОТОИЗВЛЕКАТЕЛЬНОЙ ФАБРИКИ

Общеизвестно, что при обжиге цементных сырьевых смесей, их составляющие подвергаются сложным физико-химическим превращениям, в результате которых синтезируются минералы клинкера [1-4].

Ранними исследованиями сырьевых смесей, разработанных на основе вышеуказанных компонентов, установлена их достаточно высокая реакционная способность [5]. Причем было установлено, что введение в их состав минерализующей добавки-глиногипса способствует интенсификации скорости усвоения извести и завершению процесса клинкерообразования в интервале температур на  $50\div 60^\circ\text{C}$  ниже, чем в смесях без минерализующей добавки.

Настоящая статья посвящена изучению тепловых превращений сопутствующи процессам минералообразования в указанных смесях и фазовым особенностях синтезируемых клинкеров. Исследование проводилось комплексом физико-химических методов анализа-дифференциального-термическим, рентгенофазовым, петрографическим.

Результаты дифференциального-термического анализа, в виде термограмм, приведены на рисунке 1.

Анализом характера изменения дифференциальных кривых нагревания установлена следующая закономерность: кривые сырьевых смесей без минерализующей добавки характеризуются своей общей картиной, а характер кривых смесей содержащих глиногипс - имеют свою общую картину.

На термограммах смесей без минерализующей добавки выявлены три эндоэффекта и два экзоэффекта. Первый достаточно широкий эндоэффект, начинающийся при температуре  $780\div 785^\circ\text{C}$ , имеющий максимум в интервале  $915\div 925^\circ\text{C}$  и завершающийся в интервале  $1040\div 1080^\circ\text{C}$ , связан с диссоциацией карбоната кальция. Сравнительной оценкой характера указанного эндоэффекта для различных смесей выявлено, что эндоэффект смеси «состав 3» характеризуется более большой глубиной и площадью. Данное обстоятельство

объясняется особенностью «состава 3», имеющей относительно высокое значение коэффициента насыщения ( $KН = 0,95$ ), следовательно и большее содержание карбоната кальция.

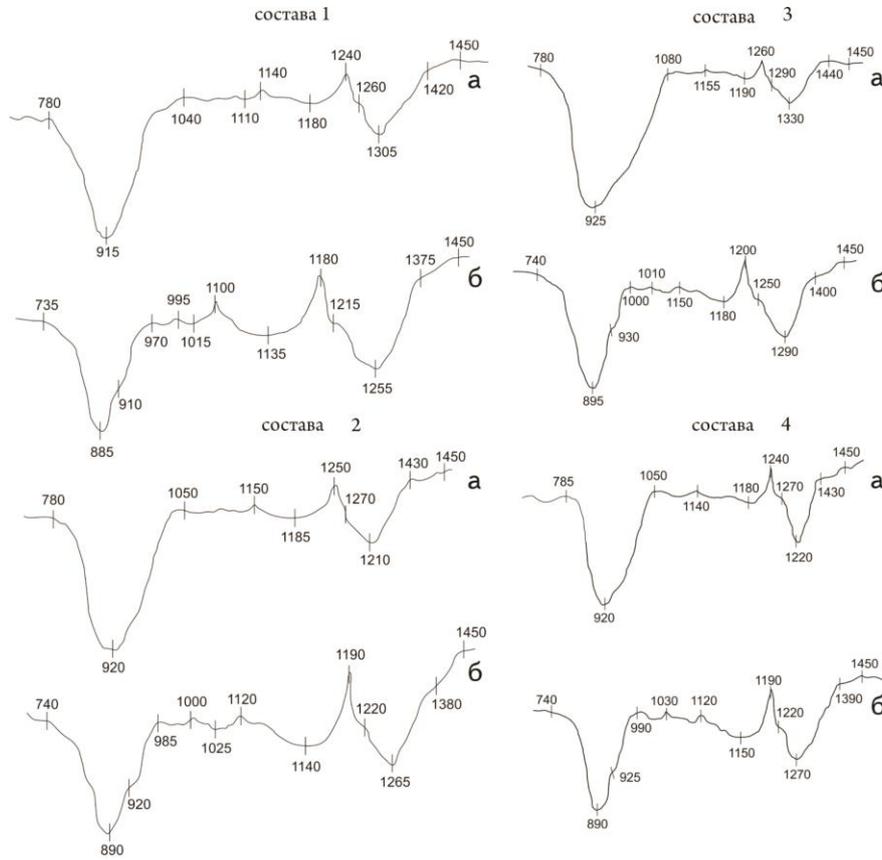


Рис. 1. Термограммы смесей: а) без глиногипса, б) с глиногипсом

Второй эндоэффект на кривых смесей наблюдается в интервале температур  $1180\div 1190^{\circ}\text{C}$ . Причем, максимальная температура  $1190^{\circ}\text{C}$  появления указанного эффекта и его относительно малая площадь наблюдается для смеси состава 3, что свидетельствует о более ее трудноспекаемости.

Появление указанного эффекта, предшествующая кристаллизации белита, по всей вероятности связано с образованием в смесях жидко-капельных эффектических расплавов. Объяснение данного явления можно связать с тем, что алюмосиликатный компонент сырьевых смесей (отход золотоизвлекательной фабрики) вводит в их состав активные микрокомпоненты-соединения бария, магния, марганца, щелочей и т.д., которые в процессе обжига смесей способствуют образованию легкоплавких соединений, одновременно при-

водят к реакциям распада ранее образовавшихся промежуточных соединений, таких как геленит, первичных ферритов и алюминатов кальция.

Третий четкий эндоэффект на кривых нагревания смесей фиксируется в интервале температур 1305÷1330°C. Появления данного эффекта объясняется образованием в смесях основного клинкерного расплава. Различие температур появления этого расплава связано в основном с модульной характеристикой смесей. Причем, достаточно большие площади этих эндоэффектов указывают на образование нормального количества клинкерного расплава.

На кривых нагревания, в интервале температур 1140÷1155°C выявлен первый экзоэффект, который по всей вероятности связан с кристаллизацией алюминатов и ферритов кальция. Экзоэффекты с максимумами в интервале 1240÷1260°C указывают на интенсивную кристаллизацию минерала белит ( $\beta\text{C}_2\text{S}$ ). Перегибы на указанных экзоэффектов при температурах 1260÷1290°C по всей вероятности связаны с двухстадийной кристаллизацией белита, несмотря на то, что данное явление имеет и другое объяснение. Так, согласно Ю.М. Бутту, В.В. Тимашеву и А.П. Осокину [6] в указанном интервале температур начинается плавление двухкальциевого силиката, в результате которого синтезируется основной клинкерный минерал алит ( $\text{C}_3\text{S}$ ).

Введение в состав сырьевых смесей глиногипса приводит к изменению общей картины термограмм. Действие глиногипса, как минерализующей добавки, выражается в понижении температуры начала разложения карбоната кальция в среднем на 40÷45°C, интенсивной его диссоциации на 30°C и конечной температуры разложения на 70÷80°C. Данное явление объясняется искажающим действием  $\text{SO}_4^{2-}$  иона на кристаллическую решетку карбоната кальция. Кроме того, снижение температуры разложения  $\text{CaCO}_3$  и ее сближение к температурному интервалу разложения глинистых минералов способствует сдвигу начала процессов минералообразования в область более низких температур. Подтверждением этого является уменьшение общей площади эндоэффекта разложения  $\text{CaCO}_3$ , а так же появление налагающего эффекта в области температур 910÷930°C.

Перегиб на участке дифференциальной кривой, соответствующий диссоциации  $\text{CaCO}_3$ , может быть вызван двумя причинами: наложением экзотермического эффекта соответствующему образованию в этой области алюминатов, ферритов и даже низкоосновных силикатов кальция, что более вероятно, либо эндотермического эффекта разложения промежуточного соединения геленита, образовавшегося при более низкой температуре.

Последующее повышение температуры нагрева до 1200°C приводит к появлению на термограммах ряда эндо- и экзоэффектов. Причем, фиксация эндоэффектов при более низких температурах, чем в смесях без глиногипса, и повышение площади эндоэффекта предшествующая кристаллизации белита свидетельствуют о том, что действие глиногипса проявляется не только в снижении температурной области образования жидко-капельного эвтектического расплава, но и увеличении его количества.

Что касается довольно четкого и интенсивного экзотермического эффекта в области  $1180\div 1200^\circ\text{C}$ , он свидетельствует о достаточной кристаллизации минерала белит и снижении температуры его образования на  $50\div 60^\circ\text{C}$ .

Сравнительной оценкой характера кривых нагрева в интервале  $1200\div 1450^\circ\text{C}$  установлено, что в смесях с глиногипсом двойные эндотермические эффекты, природа которых связана с появлением основного клинкерного расплава, фиксируются при температурах на  $40\div 50^\circ\text{C}$  ниже, чем в смесях без глиногипса. Кроме того, увеличение их общей площади, а так же снижение интервала температур их завершения свидетельствуют о положительном воздействии глиногипса на процессы минералообразования.

Для проверки достоверности результатов полученных дифференциально-термическим методом анализа, спеки клинкеров, полученных обжигом разработанных сырьевых смесей, были подвергнуты рентгенофазовому и петрографическому исследованию.

Анализом и сопоставительной оценкой рентгенограмм спеков клинкеров установлено, что клинкера без содержания глиногипса характеризуются четкими рефлексами аналитических линий всех основных клинкерных минералов:  $\text{C}_3\text{S}$  ( $d = 3,046, 2,764$  и  $1,766 \text{ \AA}$ ),  $\beta\text{C}_2\text{S}$  ( $d = 2,866, 2,788$  и  $1,985 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_3\text{A}$  ( $d = 1,894$  и  $1,550 \text{ \AA}$ ),  $\text{C}_4\text{AF}$  ( $d = 2,637$  и  $1,927 \text{ \AA}$ ).

Отличительной особенностью клинкеров с содержанием глиногипса является то, что их рентгенограммы полученные при температурах  $1400$  и  $1450^\circ\text{C}$  практически идентичны.

На рентгенограммах рефлекс соответствующий минералу  $\text{C}_3\text{A}$  практически отсутствует. Данное обстоятельство указывает или на малое его образование, или же его полное замещение на алюминаты кальция иного состава. Последнее предположение подтверждается наличием на рентгенограммах рефлексов относящихся минералу  $\text{C}_5\text{A}_3$  ( $d = 2,670$  и  $2,550 \text{ \AA}$ ). Наличие минерала  $\text{C}_5\text{A}_3$  выявлено также петрографическим методом исследования, при котором в составе клинкеров обнаружены мелкие зерна с показателем преломления  $N_p = 1,621$ .

Петрографическим исследованием минералогического состава и кристаллоструктурных особенностей полученных клинкеров (рис. 2) выявлена следующая закономерность: клинкера без содержания глиногипса характеризуются гломеробластической структурой с нечеткой кристаллизацией минералов силикатов.

Алит представлен в виде призматических кристаллов с размером от  $35$  до  $50$  мкм. Белит имеет овальную форму с характерной штриховкой. Трехкальциевый алюминат определенным методом окрашивания О.М. Астреева, фиксируется в составе промежуточной фазы в виде темного вещества.

Особенностью клинкеров с глиногипсом является более четкая кристаллизация минералов силикатов. Кристаллическая часть превалирует над скрытокристаллической.



Рис. 2. Микроструктура клинкера с глиногипсом

Минералогический состав отличается практически полным отсутствием  $C_3A$ , вместо которого в криптористаллической части клинкеров кроме минерала  $C_5A_3$  выявлены отдельные зерна с показателем светопреломления  $N = 1,566$ , который близок к соединению состава  $3(CaO \cdot Al_2O_3) \cdot CaSO_4$ .

Таким образом, обобщением результатов комплекса физико-химических методов исследования разработанных цементных сырьевых смесей можно заключить о их достаточно хорошей клинкеро- и минералообразующей способности.

Установлено, что введение в состав смесей минерализующей добавки глиногипса, не только интенсифицирует процессы минералообразования, чем способствует снижению температуры обжига, но и приводит к изменению минералогического состава клинкера. В клинкерах вместо минерала  $C_3A$ , который является основным источником сульфатной коррозии, образуются алюминаты кальция состава  $C_5A_3$  и комплексные соединения-сульфоалюминат кальция, имеющие более высокую коррозионную стойкость.

Следовательно, разработанные составы, на основе мергеля Кармирсарского месторождения и отхода Араратской золотоизвлекательной фабрики, обеспечивают синтез клинкера (цемента), применение которого даст возможность получения коррозионно стойких бетонов и растворов.

## Литература

- [1] Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В., Химическая технология вяжущих материалов, Высшая школа, М.: 1980, 472 с.
- [2] Сычев М.М., Технологические свойства сырьевых цементных шихт, Госстройиздат, М.: 1962, с. 41-43.
- [3] Рыбьев И.А., Строительное материаловедение, Высшая школа, М.: 2004, 702 с.
- [4] Шмитько Е.И., Крылова А.В., Шаталов В.В., Химия цемента и вяжущих веществ, Санкт-Петербург 2006, 200 с.

- [5] Саргсян Г.А., Особенности клинкерообразования в сырьевых смесях для получения коррозионно стойких цементов и бетонов, Боржоми 2013, 166 с.
- [6] Бутт Ю.М., Тимашев В.В., Осокин А.П., Механизм процессов образования клинкера и модифицирование его структуры, В кн. Труды VI международного конгресса по химии цемента, Стройиздат, М.: 1976, том 1, с. 132-153.

### Резюме

Комплексном физико-химических методов анализа изучены тепловые превращения в цементных сырьевых смесях разработанных на основе мергеля Кармир-сарского месторождения и отхода Араратской золотоизвлекательной фабрики. Дифференциально-термическим, рентгенофазовым и петрографическим исследованием выявлены особенности процессов клинкерообразования и минералообразования в разработанных смесях. Установлена минерализующая роль глиногипса. Доказано, что введение в состав смесей указанной добавки благоприятно сказывается на скорости протекания твердофазовых и жидкофазовых реакций, что в конечном итоге приводит к снижению температуры обжига на  $50\div 60^{\circ}\text{C}$ . Выявлено, что действие глиногипса проявляется не только на процессы клинкерообразования, но и на изменении минералогического состава клинкеров вместо ликерола  $\text{C}_3\text{A}$  фиксируются соединения  $\text{C}_5\text{A}_3$  и  $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$ . Отсутствие в составе клинкеров минерала  $\text{C}_3\text{A}$ , являющегося основным источником сульфатной коррозии, дает возможность получить коррозионно стойкий цемент и на его основе коррозионно стойкие бетоны и растворы.

### Thermal changes in the concrete crude mixtures on the basis of Karmrasar mergel soils and Ararat gold mining factory waste

#### Abstract

Thermal changes occurring in the concrete crude mixtures on the basis of Karmrasar mergel soils and Ararat gold mining factory waste are studied by the complex analysis of physical and chemical methods. The peculiarities of clinker and mineral formation processes are revealed by the differential thermal, X-ray and petrographical analyses. The mineralization role of ganch is defined. It is proven that the addition of the mentioned additives in the mixtures positively influences the reactions occurring in the hardening and liquidizing stages which causes the reduction of burning temperature up to  $50\div 60^{\circ}\text{C}$ . It is also revealed that the influence of ganch (gypsum and clay binding material) matters not only in the formation processes of clinker but also it influences the mineralogical structure based on recorded  $\text{C}_5\text{A}_3$  and  $3(\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3)\cdot\text{CaSO}_4$  compounds in the clinker structure where the absence of  $\text{C}_3\text{A}$  mineral is the main source of sulfur decomposition enabling to attain corrosion-resistant cement as well as concretes and solutions.