

**ՆԵՖԵԼԻՆԱՑԻՆ ՍԻՆԵՒՏԵՆԵՐԻՑ ԿԱՎԱՀՈՂԱՐԵԼԻՏԱՑԻՆ
ՑԵՄԵՆՏԻ ԲԱՂԱԴՐՈՒԹՅԱՆ ՄՇԱԿՈՒՄ**

Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ¹, Է.Մ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ², Է. Ռ. ԱՌԱՔԵԼՈՎԱ², Ռ. Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ²

¹Մ. Գ. Մանվելյանի անվան բնդհանուր և անօրգանական քիմիայի ինստիտուտ
0051 Երևան, Արդության փող., 2-րդ նրբանցք, չենք 10 :
E-mail: chembagrat@gmail.com

² Հայաստանի ազգային պոլիտեխնիկական համալսարան,
Հայաստան, Երևան, Տերյան 105:
E-mail: info@polytechnic.am

Ընդունած է 18.09.23

Աշխատանքում ուսումնասիրվել են Հրազդանի թեժ սարի հանքավայրի նեֆելինային սինիտ-
ները՝ որպես հումք կավահողաբեկիտային ցեմենտի արտադրության համար: Ուսումնասիրության
արդյունքներով հաշվարկվել է երկբաղադրիչ հումքախառնուրդ՝ Արարատի հանքավայրի կրաքար
տրավերտինների և սինիտների կիրառմամբ: Նշելով հաշվարկման արդյունքներից՝ կազմվել է
հումքախառնուրդ կրաքար սինիտային հումքախառնուրդին զիպսաքարի և միներալադոցանող
բաղադրամասի հավելմամբ: Նշված բաղադրություններից թրծված կլինկերում որպես հիմնական
ֆազեր նույնականացվել են բեկիտ և ցածր հիմնային կալցիումի ալյումինատներ:

Մանրթ. 15, նկ. 5, աղ. 3:

Բանալի բառեր. նեֆելինային սինիտ, կրաքարային տրավեր-
տիններ, կլինկեր, բեկիտ, կալցիումի ալյումինատներ

Ներածություն: Շինարարությունում լայնորեն կիրառվող նորմալ
պորտլանդցեմենտը, չնայած իր բոլոր առավելություններին, ըստ իր
բնույթի, անկայուն է աղերի լուծույթներում, ագրեսիվ միջավայրերում
դրա շահագործումը առաջացնում է երբեմն անհաղթահարելի դժվար-
ություններ:

Այս առումով, որպես հատուկ տիպի կապակցանյութ, կավահողա-
յին ցեմենտն անփոխարինելի է: Բայց, ի տարբերություն պորտլանդ-

ցեմենտի, կավահողային ցեմենտի արտադրությունը լայն տարածում է գտել կավահողային կոմպոնենտ բոքսիտի թանկության պատճառով: Դիտարկվել է կավահողաբեխտային ցեմենտը, որը զերծ է կավահողային ցեմենտի թերություններից և միաժամանակ ադակայուն է [1,2,3]:

Ցեմենտի այդ բաղադրությունները $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ եռկոմպոնենտ համակարգի վիճակի դիագրամում ընկած են $\text{CA-C}_2\text{S-C}_{12}\text{A}_7$ եռանկյան մեջ և միջանկյալ դիրք են գրավում կավահողային և պորտլանդցեմենտի բաղադրությունների միջև՝ հարելով պորտլանդցեմենտի տիրույթին [4,5]: Կավահողաբեխտային ցեմենտը ներառում է երկու վերոնշյալ ցեմենտների դրական հատկությունները՝ միաժամանակ զերծ լինելով դրանց հիմնական թերություններից՝ երկարատև ամրացման դեպքում ամրության ցուցանիշների անկումից: Միաժամանակ այն կայուն է աղերի ջրային լուծույթների նկատմամբ:

Որպես կավահողային հումք ուսումնասիրվել են Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտները: Ուսումնասիրության արդյունքում հաշվարկվել է կավահողաբեխտային ցեմենտի բաղադրություն, սինթեզվել է կլինկեր Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինների և նեֆելինային սիենիտի կիրառմամբ [6,7]:

Խնդրի դրվածքը: Խնդիր է դրվել ուսումնասիրել նեֆելինային սիենիտները՝ որպես հումք կավահողաբեխտային ցեմենտի արտադրության նպատակով: Սրանք բազմաբյուրեղական մագմատիկ ապարներ են՝ բաղկացած գլխավորապես ալկալիական դաշտային շպտներից, միջինը՝ 65-70%, և նեֆելինից՝ մինչև 20%: Հանդիպում են բաց մոխրագույն, երբեմն կանաչ, հազվադեպ կարմիր կամ դեղին երանգներով: Դրանց կառուցվածքը միջին կամ խոշոր հատիկային է, իր առանձնահատկություններով նման է գրանիտին [8,9,10,11]:

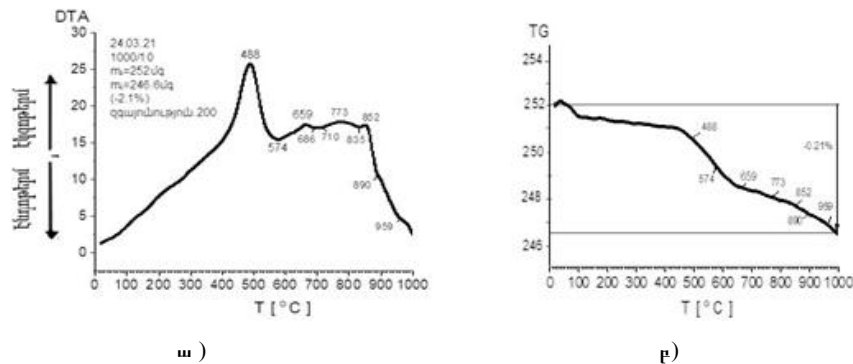
Հայաստանի Հանրապետությունում հայտնի են սիենիտների երկու հանքավայրեր՝ Հրազդանի և Մեղրիի: Առավել մեծ է Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրը, որը զբաղեցնում է 43 կմ տարածք: Al_2O_3 - ի պարունակությունը տատանվում է մինչև 30% - ի սահմաններում:

Խնդրի իրականացման ուղիները: Ուսումնասիրվել է Հրազդանի Թեժ սարի հանքավայրի սիենիտը [12]: Հումքի քիմիական անալիզը կատարվել է ըստ գոյություն ունեցող ստանդարտների: Քիմիական բաղադրությունը բերված է աղյուսակում (աղ. 1):

Ջերմամշակման պրոցեսում տեղի ունեցող փոփոխություններն ուսումնասիրելու նպատակով սիենիտը ենթարկվել է դիֆերենցիալ թերմիկ անալիզի (ԴԹԱ) : Այն իրականացվել է հունգարական արտադրության MOM ֆիրմայի «F Paulik - J Paulik - L. Erdey» անալիզատորի վրա մինչև 1000 °C ջերմաստիճանային միջակայքում 10 °C/րոպե արագությամբ տաքացման պայմաններում, որպես իներտ նյութ է տալիս կիրառվել է մինչև 1200 °C ջերմաստիճանում թրծված Al_2O_3 :

Նկ.1- ում բերված են հետազոտվող նմուշի ԴԹԱ և ջերմակշռային անալիզի կորերը:

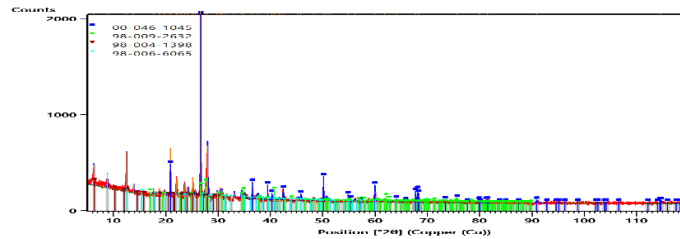
Ինչպես նկատում ենք, կորի վրա առկա է էնդոթերմ էֆեկտ, սկսած 574 °C-ից, որը հավանաբար պայմանավորված է կառուցվածքային բյուրեղաձրի հեռացմամբ, որը տեղի է ունենում աստիճանաբար, 574, 710, 773 °C ջերմաստիճաններում: Սա հաստատվում է նաև կշռի կորստի կորի վրա: ԴԹԱ-ի կորի վրա առկա է նաև արտահայտված էկզոպիկ 488 °C ջերմաստիճանում, որը, հավանաբար, պայմանավորված է պոլիմորֆ ձևափոխություններով կամ նոր ֆազի առաջացմամբ:



Նկ.1. Հրազդանի Թեփ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտի ԴԹԱ (ա) և կշռի կորստի (բ) կորերը

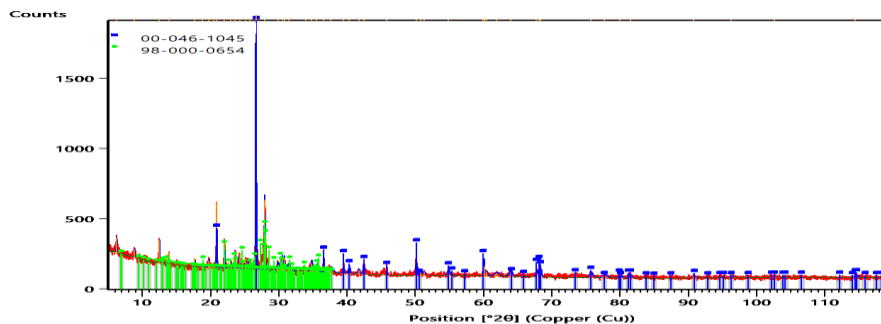
Պարզելու համար 488 °C-ում նեֆելինային սիենիտի ԴԹԱ կորի վրա առկա, սիենիտներին ոչ հատուկ, էկզոէֆեկտով պայմանավորված պիկի առաջացման պատճառը, այդ ջերմաստիճանում այն 1 ժամ տևողությամբ ջերմամշակվել է: Ռենտգենաֆազային անալիզի են ենթարկվել չջերմամշակված և վերոնշյալ ռեժիմով ջերմամշակված սիենիտի նմուշները: Ռենտգենաֆազային անալիզի են ենթարկվել չջերմամշակված և վերոնշյալ ռեժիմով ջերմամշակված սիենիտի նմուշները: Ռենտգենաֆազային անալիզն իրականացվել է DRON-3 դիֆրակտոմետրով ($\text{CuK}\alpha$) $0 \leq 2\theta \leq 110$ անկյան տակ:

Չջերմամշակված սիենիտի նմուշի ռենտգենաֆազային հետազոտության արդյունքները վկայում են նրանում որպես հիմնական ֆազեր սիլիկատի SiO_2 և սիլիմանիտի $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ գոյություն մասին, ինչպես նաև խառնուրդի ձևով ցեոլիտանման ֆազի առկայության մասին (նկ.2):



Նկ.2.Թեթ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը

Ջերմամշակված սիենիտի ռենտգենագրում բացակայում է ցեոլիտային խառնուրդ ֆազը, և որպես նոր ֆազ նույնականացվում է փոքր քանակությամբ անորտիտ, որը հավանաբար կարծրաֆազ ռեակցիայի արդյունք է: Ջերմամշակված նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը և նույնականացված ֆազերը բերված են նկ.3- ում:



Նկ.3. Ջերմամշակված նեֆելինային սիենիտի ռենտգենագիրը

Ելնելով սիենիտի ուսումնասիրության արդյունքներից՝ ցույց է տրվել, որ այն որպես հումք կարելի է կիրառել կավահողաբեկիտային ցեմենտի արտադրության մեջ: Այդ նպատակի համար որպես կրաքարային կոմպոնենտ նախատեսվել է կիրառել Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինները (աղ. 1):

Աղյուսակ. 1

Հումքանյութերի քիմիական բաղադրությունը

Հումքանյութը	Օքսիդների պարունակությունը զանգվ. %									
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	R ₂ O	Շիկ. կոր	Ընդամենը
I կոմպոնենտ (կրաքար)	1,690	54,05	1,15	0,169	-	1,01	0,15	-	41,88	100
II կոմպոնենտ (սիենիտ)	56,83	4,31	22,49	3,60	0,51	0,25	-	8,62	3,39	100

Ելնելով հումքանյութերի քիմիական բաղադրությունից՝ հաշվարկվել է երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդ: Հաշվարկման արդյունքները բերված են աղյուսակում (աղ. 2):

Նմանատիպ կլինկերն ապահովում է մոդուլային հետևյալ մեծությունները .

$$KH_{\text{լք}} = \frac{CaO - (0,65 Al_2 O_3 + 0,70 Fe_2 O_3)}{1,87 SiO_2}$$

$$KH_{\text{լք}} = \frac{55,0242 - (0,65 \cdot 10,9051 + 0,70 \cdot 1,7319)}{1,87 \cdot 26,3634} \approx 1$$

$$n = \frac{26,3634}{10,9051 + 1,7319} = 1,16$$

$$P = \frac{10,9051}{1,7319} = 6,3$$

$$n = \frac{26,3634}{10,9051 + 1,7319} = 1,16$$

$$P = \frac{10,9051}{1,7319} = 6,3$$

Աղյուսակ 2

Երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդի կլինկերի քիմիական բաղադրությունը

Հումքախառնուրդի կազմը	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	SO ₃	R ₂ O	Շիկ. կոր	Ընդամենը
69,7 կշռամաս կրաքար	1,1779	37,673	0,802	0,1178	-	0,704	0,1046	-	29,1904	69,7
30,3 կշռամաս սինիտ	17,2195	1,3059	6,8145	1,0908	0,15453	0,0757	-	2,6119	1,0272	34,5
Հումքախառնուրդ 100 կշռամաս	18,3974	38,9789	7,6165	1,2086	0,15453	0,7797	0,1046	2,6119	30,2176	100
100 կշռամաս կլինկեր (վերահաշվարկից հետո)	26,3634	55,0242	10,9051	1,7319	0,2214	1,1173	0,1489	3,7428	-	100

Նշված կազմով սինթեզվել է հումքախառնուրդ: Հաշվի առնելով կլինկերում ալկալիների զգալի պարունակությունը՝ կոմպոնենտների հաշվարկված հարաբերության դեպքում կիրառվել են միներալագոյացնողներ:

Միներալագոյացնողների կիրառումը հումքախառնուրդի թրծման ժամանակ ցեմենտի արտադրության ժամանակակից խնդիրներից է: Հավելանյութերի դրական ազդեցությունը հատկապես մեծապես նպաստում է ալկալիների բարձր պարունակությամբ հումքախառնուրդների թրծման պրոցեսի ինտենսիվացմանը, որը հնարավորություն է տալիս ընդլայնել ու ցեմենտի արտադրության հումքաբազան: Միներալագոյացնողների ազդեցության մեխանիզմի և կինետիկայի վերաբերյալ

րաբերյալ բազմաթիվ հետազոտություններ կան [13,14,15]: Մեր կողմից որպես միներալագոյացնող կիրառվել է գիպսաքարի և CaF_2 -ի 0,8:1 մոլային հարաբերությամբ խառնուրդ :

Հետազոտությունները ցույց են տվել, որ 1% CaF_2 – ի կիրառումն արագացնում է կլինկերագոյացման պրոցեսը կարծր ֆազում, ինչի հետևանքով ալկալիների հեռացումը տեղի է ունենում մինչև հեղուկ ֆազի առաջացումը: Ալկալիների 50%-ը հեռանում է արդեն 1250 °C-ում, 1300 °C-ում հասնում է նույնիսկ 94-100% -ի:

Կլինկերագոյացման պրոցեսները հետազոտվել են ԴԹԱ և ՌՖԱ անալիզի մեթոդների կիրառմամբ: Պատրաստվել են հումքախառնուրդներ միներալագոյացնող հավելանյութերով և երկջուր գիպսով և առանց վերջիններիս կիրառման (աղ. 3):

Աղյուսակ 3

Հումքախառնուրդի կոմպոնենտային բաղադրությունը

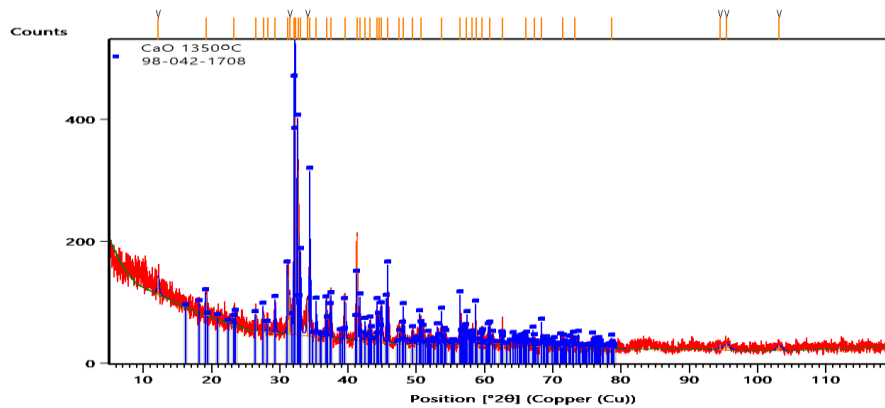
Հ/հ	Հումքանյութերի քանակությունը կշռ. մաս			
	100 % -ից ավել			
	կրաքար	Նեֆելինայն սիենիտ	Գիպսաքար	Միներալագոյացնող $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaF}_2$ (0,8:1 մոլ.հարաբերությամբ)
1	69,7	30,3	-	-
2	69,7	30,3	10	-
3	69,7	30,3	10	5

Սինթեզված բաղադրությունները ջերմամշակվել են 1200-1400 °C ջերմաստիճանային միջակայքում 50 °C ջերմաստիճանային քայլով, 1ժամ ջերմամշակմամբ, եռակալվածքի հետագա կտրուկ սառեցմամբ:

N1 նմուշում մասնակի հալում չդիտվեց նույնիսկ 1400 °C ջերմաստիճանում:

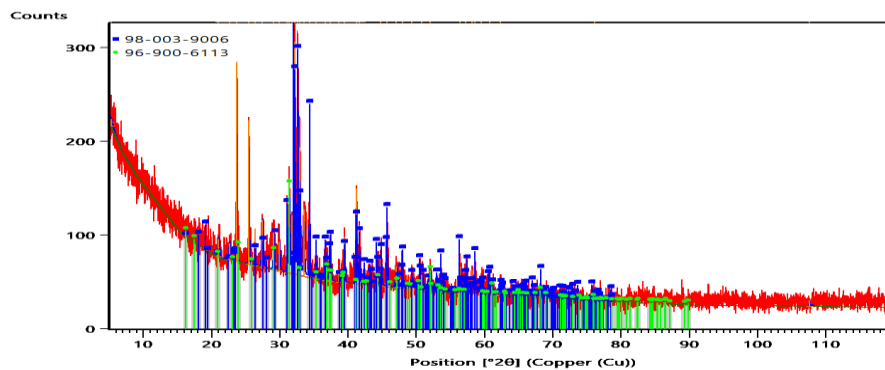
Երկջուր գիպսի ներմուծմամբ (N2 նմուշ), սկսած 1350 °C – ից, դիտվել է մասնակի հալում, կտրուկ սառեցված նմուշներում ապակեփայլի առկայությամբ: Միներալագոյացնող խառնուրդի ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{CaF}_2$ 0,8:1 մոլ.հարաբերությամբ) ներմուծմամբ՝ N3 նմուշ, կլինկերագոյացման ջերմաստիճանը նվազեցվել է մինչև 1250-1300 °C:

Ստացված կլինկերային նմուշները ենթարկվել են ռենտգենաֆազային անալիզի (նկ.4, 5): Ինչպես երևում է ռենտգենագրերից, էական ֆազային փոփոխություններ դիտվում են 20-50 (2θ) անկյունների դեպքում:



Նկ.4.1300 °C – ում ջերմամշակված N2 նմուշի ռենտգենագիրը

Որպես հիմնական ֆազ նույնականացվել են երկկալցիումական սի-
լիկատը և ցածր հիմնային ալյումինատներ՝ CA , $C_{12}A_7$:



Նկ. 5.1300 °C– ում ջերմամշակված N3 նմուշի ռենտգենագիրը

Այս ռենտգենագրում, բացի հիմնական ֆազերից, առկա է նաև գե-
լենիտ, ինչը վկայում է տեխնոլոգիական ռեժիմի խախտման մասին:
1250 °C ջերմաստիճանում թրծված և ստացված մասնակի հալված ար-
գասիքի կտրուկ սառեցման դեպքում նշված բաղադրությունում գե-
լենիտ չի հայտնաբերվել: Որպես հիմնական ֆազեր նույնականացվել
են C_2S , CA , $C_{12}A_7$:

ՀԻՄՆԱԿԱՆ ԵԶՐԱԿԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. Ուսումնասիրվել են ՀՀ Թեթ սարի հանքավայրի նեֆելինային սիենիտները՝ որպես հումք կավահողային և կավահողաբեկիտային ցեմենտների արտադրության նպատակով: ԴԹԱ և ՌՖԱ անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրության արդյունքներով սիենիտում որպես հիմնական միներալներ նույնականացվել են քվարց, սիլիմանիտ և անորտիտ:

2. Ելնելով քիմիական անալիզի տվյալներից՝ կատարվել է կավահողաբեկիտային ցեմենտի երկկոմպոնենտ հումքախառնուրդի բաղադրության հաշվարկ՝ Արարատի հանքավայրի կրաքար տրավերտինների և նեֆելինային սիենիտի կիրառմամբ: Հաշվարկման արդյունքում սինթեզվել է կրաքարի 69,7 և սիենիտի 30,3 կշռային հարաբերությունում հումքախառնուրդ ($KH_{կր} \approx 1$; $n=1.16$; $p=6.3$) արժեքներով:

3. Հաշվարկման արդյունքներով ստացված կավահողաբեկիտային ցեմենտի վերոնշյալ կշռային հարաբերությամբ հումքախառնուրդին 10 կշռամաս գիպսաքարի և 5 կշռամաս $CaSO_4 \cdot 2H_2O$: CaF_2 (0,8:1 մոլ. հարաբերությամբ) միներալազոյացնող խառնուրդի հավելմամբ սինթեզվել է կլինկեր: Միներալազոյացնող խառնուրդի կիրառմամբ կլինկերի թրծման ջերմաստիճանը հասցվել է 1250 °C:

4. Սինթեզված ցեմենտի կլինկերում որպես հիմնական ֆազեր նույնականացվել են երկկալցիոմական սիլիկատ (C_2S) և ցածր հիմնային կալցիոմի ալյումինատներ՝ CA , $C_{12}A_7$:

РАЗРАБОТКА СОСТАВА ГЛИНОЗЕМИСТО-БЕЛИТОГО ЦЕМЕНТА ИЗ НЕФЕЛИНОВЫХ СИЕНИТОВ

Б.В. МОВСИСЯН¹, Е.М. МОВСЕСЯН², Э.Р. АРАКЕЛОВА², Р.А. АВЕТЯН²

¹Институт общей и неорганической химии им. М.Г. Манвеляна НАН РА
Армения, 0051, Ереван, ул. Аргутяна, 2пер., дом 10
E-mail: chembagrat@gmail.com

²Национальный Политехнический Университет Армении
Армения, Ереван, Терян 105
Email: info@polytechnic.am

. В работе исследованы нефелиновые сиениты Разданского Теж-сарского месторождения как сырье для производства глиноземисто-белитового цемента. По результатам комплексных физико-химических исследований известняка-травертина и сиенитов Араратского месторождения рассчитана двухкомпонентная цементная сырьевая смесь. Одновременно рассчитан состав цемента на основе клинкера, полученного из известково-сиенитовой смеси, гипса и минералообразующего компонента. В термообработанном обожженном клинкере

в качестве основных фаз были идентифицированы белит и низкоосновные алюминаты кальция.

Ключевые слова: нефелиновый сиенит, известняковые травертины, клинкер, белит, алюминаты кальция

PROCESSING OF ALUMINA CEMENT COMPOSITION FROM NEPHELINE SYENITES

B.V. MOVSISYAN¹, E.M. MOVSESYAN², E. R. ARAKELOVA², R. A. AVETYAN²

¹ M.G. Manvelyan Institute of General and Inorganic Chemistry NAS RA
10, Argutyan str, 2 lane: E-mail: chembagrat@gmail.com

² National Polytechnic University of Armenia 105 : Teryan St, Yerevan
E-mail: info@polytechnic.am

The paper studies the nepheline syenites of the Hrazdan Tezh Mountain deposit as a raw material for the production of alumina-belite cement. Based on the research results, a two-component raw material mixture was calculated using limestone travertines from the Ararat deposit, with the addition of gypsum and a mineral-forming additive to the composition of the charge from limestone and syenite. Belite and low-basic calcium aluminates were identified as the main phases in the clinkers fired from these components.

ԳՐԱԿԱՆՈՒԹՅՈՒՆ

- [1] Бутт Ю.М., М.М. Сычев, Тимашев В.В. - Химическая технология вяжущих материалов // Москва, Высшая школа, 1980. с. 472.
- [2] Georgin, J.F., Prudhomme, E. - Hydration modelling of an ettringite-based binder // Cem Concr Res, 2015. v. 76, p.p. 51–61.
- [3] Горшков В. С. - Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений // М. Высшая школа 1988, с. 396.
- [4] Лугинина И.Г., Мирюк О.А., Ахметов И.С. - Сырьевая смесь для получения белитового цементного клинкера // 1988. № 42, с. 4–7.
- [5] Banfill, P.F.G. - 10 year exposure of ciment fondu mortars in marine environment // Calcium Aluminates, 2014.
- [6] Falzone, G., Balonis, M., Sant, G. X. - AFm stabilization as a mechanism of bypassing conversion phenomena in calcium aluminate cements // Cem Concr Res, 2015. Vol. 72. P. 54–68.
- [7] Goetz-Neunhoeffer, F. - The function of Li carbonate and tartaric acid in the hydration of mixtures of calcium aluminate cement (CAC) with calcium sulfate hemihydrate // Cem. Int, 2007, v. 5. p.p. 90–101.
- [8] Захаров Л. А. - Глиноземисто-Белитовый цемент // «Армения», Ереван, 1969, с. 213.
- [9] Абызов В.А. - Модифицированные глиноземистые вяжущие на основе шлаков ферросплавного производства / В.А. Абызов, Д.А. Речкалов, С.Н. Черногорлов // Наука ЮУрГУ: Материалы 66-й научной конференции // Челябинск: Южно-Уральский государственный университет, 2014, с. 861–865.

- [10] *Rodger, S.A., Double, D.D.* - The Chemistry of Hydration of High Alumina Cement in the Presence of Accelerating and Retarding Admixtures // *Cem Concr Res*, 1984, v. 14, p.p. 73–82.
- [11] *Singh, B., Majumdar, A.J.* - The Hydration of Calcium Dialuminate and its Mixtures Containing Slag // *Cem Concr Res*, 1992, v. 22. p.p. 1019–1026.
- [12] *Հովհաննիսյան Գ. Վ.* - *Կապակցող նյութեր, երևան, էջ 2002 - 235:*
- [13] *Goetz-Neunhoeffer, F.* - Kinetics of the hydration of calcium aluminate cement with additives // *ZKG International*, 2005, v. 58. p.p. 66–72.
- [14] *Le Saout, G., Lothenbach, B., Taquet, P., Fryda, H., Winnefeld, F.* - Hydration of calcium aluminate cement blended with anhydrite // *Adv. Cem. Res.*, 2018, v. 30, p.p. 24–36.
- [15] *Pöllmann, H.* - Calcium Aluminate Cements Raw Materials, Differences, Hydration and Properties // *Rev Mineral Geochem*, 2012, v. 74, p.p. 1–82.