

**ИССЛЕДОВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА МЕСТНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ
СИНТЕЗА ГЛИНОЗЕМИСТЫХ ЦЕМЕНТОВ**

Б.В. МОВСИСЯН¹, Р.А. АВЕТЯН², Э.М. МОВСЕСЯН², Н.Б. КНЯЗЯН¹

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

² Национальный политехнический университет Армении,
Терян 105, Ереван, РА.

Поступило 07.05.2024

В работе приведены результаты исследования местного сырья как основа для синтеза глиноземистых цементов. Были исследованы известняки-травертины Араратского и глина Разданского месторождений. По результатам комплексных физико-химических исследований известняка-травертина и переработанного методом М. Г. Манвеляна обескремненной глины Разданского месторождения, рассчитана трехкомпонентная цементная сырьевая смесь. В качестве минерализующих добавок использовали AlF_3 , а также твердые фтористые отходы алюминиевого производства в количестве 3-6 масс%. Обнаружено, что введение фторидных добавок снижает температуру ликвидуса системы и способствует низкотемпературному синтезу минералов цемента. Рентгенофазовым анализом выявлено, что основными клинкерными фазами являются кальциевые алюминаты C_3A и C_{12}A_7 .

Библ.ссылки 11, рис. 3, табл. 2

Ключевые слова: глиноземистый цемент, известняк, глина, алюминаты кальция, плавление, термический и фазовый анализ.

Введение. Глиноземистые цементы и бетоны на их основе отличаются большой скоростью набора прочности в ранние сроки твердения, высокой плотностью и прочностью, стойкостью в агрессивных средах,

жаростойкостью. Они используются при зимнем бетонировании, в химической промышленности в аппаратах, работающих в условиях повышенных температур, давлений, агрессивных сред.

Производство глиноземистых и высокоглиноземистых цементов не получило должного развития из-за сравнительно ограниченного распространения бокситов и дороговизны самого цемента.

Поэтому необходимость изыскания новых видов цементного глиноземистого сырья и разработка на их основе рациональной технологии становится очевидным.

Состав глиноземистого цемента колеблется в широких пределах, *масс%*: Al_2O_3 35-54; CaO 33-45; SiO_2 3,0-15; $(\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO})$ 2,0-18; TiO_2 1,5- 2,5; MgO 0,1-1,5; SO_3 0,1-2; K_2O до 0,4; Na_2O до 0,6 [1].

Оксид алюминия Al_2O_3 обеспечивает легкоплавкость сырьевой смеси и образование в глинозёмистом цементе алюминатов кальция: CaOAl_2O_3 (CA); $\text{CaO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ (CA_2); $12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_{12}A_7) и др.

Оксид кальция CaO является основным компонентом глинозёмистого цемента, входящим в состав всех основных его минералов [1,2]. В зависимости от содержания CaO , глинозёмистые цементы делятся на высокоизвестковые (в которых оксид кальция более 40%) и малоизвестковые, содержащие менее 40% CaO . В высокоизвестковых составах наряду с CA образуется также C_5A_3 (C_{12}A_7), а в малоизвестковых синтезируется минерал диалюминат кальция CA_2 . Глинозёмистые цементы содержат 33-45% CaO , высокоглинозёмистые цементы - 16-35% оксида кальция. Содержание в цементе оксида кальция менее 16% предопределяет низкую прочность вяжущего, увеличение количества CaO в составе высокоглиноземистого цемента более 35% и обуславливает снижение его жаростойкости [3].

Диоксид кремния SiO_2 в небольших количествах (4-5%) способствует более равномерному плавлению шихты, что интенсифицирует процессы минералообразования. В лучших составах алюминатных цементов концентрация SiO_2 находится в пределах 3,5-8 %. Повышение содержания SiO_2 в составе глинозёмистых цементов сверх 15% не целесообразно, т.к. такие цементы, вследствие увеличения концентрации малоактивных C_2AS и C_2S в их составе, теряют главную свою особенность - высокую начальную прочность [4]. При производстве алюминатных цементов необходимо тщательно подбирать состав сырья, в частности, обеспечить оптимальное соотношение CaO к SiO_2

Так, при содержании оксида кремния в шихте до 5-6%, CaO должно быть 31-35%, при концентрации SiO_2 до 6-8% оксида кальция должно быть 33-36%, а при содержании SiO_2 8-10% оксида кальция- 35-37%. Если в составе шихты для получения глинозёмистого цемента содержание CaO меньше 31%, то при небольшом содержании SiO_2 (менее 6%) прочность вяжущего будет низкой. Отношение Al_2O_3 к SiO_2 является также важной характеристикой состава

глинозёмистого цемента. При соотношении $Al_2O_3/SiO_2 < 2$ вяжущее свойство глинозёмистого цемента будет невысоким [5].

В составах высокоглинозёмистых цементов содержание оксида кремния не должно превышать 5%, а в особо чистом высокоглинозёмистом цементе концентрация SiO_2 должна быть не более 1,0 % [6].

Оксиды железа, в зависимости от способа производства, находятся в составе глинозёмистого цемента в виде Fe_2O_3 , FeO и Fe_3O_4 . Оксид железа в количестве 5-10% оказывает благоприятное влияние на процесс минералообразования и на свойства цемента; при более высокой концентрации оксидов железа в составе глинозёмистого цемента качество последнего снижается [7].

Постановка задачи и обоснование методики. В работе приведены результаты исследования местного сырья для синтеза глинозёмистых цементов. Были исследованы известняки-травертины Араратского и глина Разданского месторождений. Химический анализ сырьевых компонентов проводился по существующим методикам (сосав приведен в табл. 1) [8]. Учитывая высокое содержание SiO_2 в глине, нами предложен процесс обескремнивания по способу М. Г. Манвеляна. Дифференциально-термическим анализом (ДТА) исследованы процессы, происходящие при нагревании сырьевых компонентов на дериватографе Q-1500 (эталон- Al_2O_3), скорость нагрева $10\text{ }^{\circ}C\text{ мин}^{-1}$. Представлены также результаты исследования фазового состава сырьевых компонентов и термообработанной шихты, проводимой на дифрактометре DRON-3 и URD 63 с использованием $CuK\alpha$ -излучения и никелевого фильтра, скорость регистрации составляла $2\text{ }^{\circ}/\text{мин}$. Синтез определенных составов проводился плавлением шихты в электрической печи Nabertherm P570 в атмосфере воздуха при температуре 1400-1500 $^{\circ}C$ в корундовом тигле с продолжительностью 60 мин., скорость охлаждения расплава в печи составила $\sim 20\text{ }^{\circ}C\text{ мин}^{-1}$.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов. Одними из основных компонентов в производстве цементов являются карбонаты. Известняк является широко распространённой карбонатной осадочной породой, состоящий в основном из минерала кальцита. Наиболее частыми примесями в известняках являются: доломит, сидерит, родохрозит, опал, халцедон, кварц, минералы группы глин, оксиды и гидроксиды железа и марганца, пирит, глауконит, фторапатит и другие фосфаты, гипс, органическое вещество и др.

Разновидностями известняков являются известняковые туфы-травертины, почти идентичны составу углекислого кальция. На территории нашей республики известно много их месторождений [9,10]. Среди них по своим значительным запасам и высокому качеству выделяется Араратское месторождение. Чистые разновидности араратских травертинов содержат $CaCO_3$ в пределах 97,3-100%. Примеси SiO_2 , R_2O_3 , MgO и SO_3 в породе

незначительны. Характерно весьма малое количество оксида железа и практически полное отсутствие оксидов марганца (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав сырьевых компонентов

Сырье	Состав оксидов в масс %								
	SiO ₂	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	SO ₃	R ₂ O	ппп	сумма
I компонент (известняк Араратского месторождения)	1,690	54,05	1,15	0,169	1,01	0,15	-	41,88	100
II компонент (глина Разданского месторождения)	56,17	4,22	16,17	3,49	1,77	-	1,67	16,26	100

Термический анализ известняка-травертина дает термограмму с одним широким эндотермическим эффектом диссоциации, который начинается при 765 °C, достигает своего максимума при 933 °C и заканчивается при 1120 °C (рис.1а).

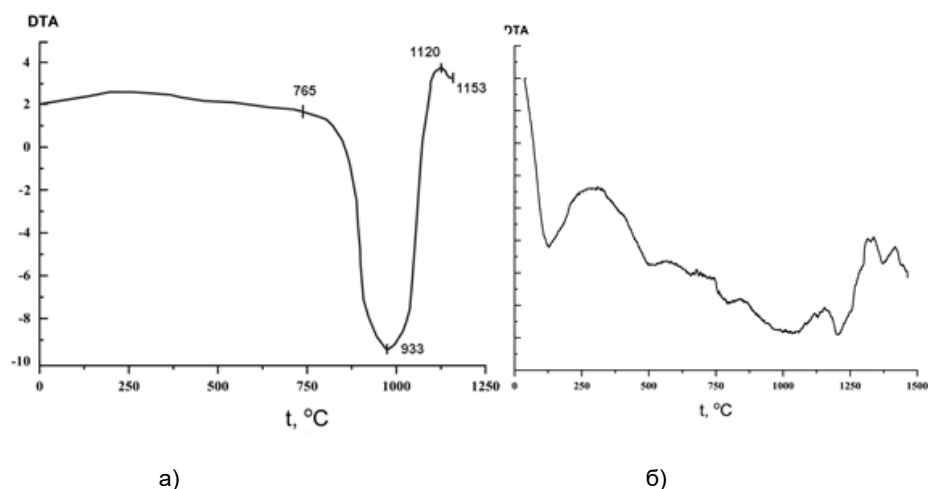


Рис.1. Кривые дифференциально-термического анализа
а) известняк-травертин араратского месторождения б) глина разданского месорождения

К глиноземистым материалам, которые могут быть использованы в качестве второго компонента сырьевых смесей глинозёмистого цемента, кроме бокситов, относятся обширная группа материалов, содержащие в своем составе преимущественно алюмосиликаты, хотя не исключается возможность применения и других видов глиноземистого сырья.

В качестве алюминатного сырья применяли глину Разданского месторождения, которая была изучена рентгеновским и дифференциально-термическим методами анализа, результаты которых представлены на рис.2.

Ступенчатый характер выделения воды на термограмме глины при 550-750 °С, по-видимому, объясняется полиминеральным составом глины, что согласуется с данными рентгенофазового анализа (рис.2). По РФА были идентифицированы кварц, флогопит, монтмориллонит и полевые шпаты. Учитывая отрицательное влияние щелочей на процесс клинкерообразования и последующую службу вяжущего, при определении пригодности того или иного сырья для производства глиноземистого цемента, важным критерием является содержание в нем R_2O . По этому материалы с незначительным или пониженным содержанием щелочных оксидов наиболее выгодны в качестве сырья для синтеза глиноземистого цемента.

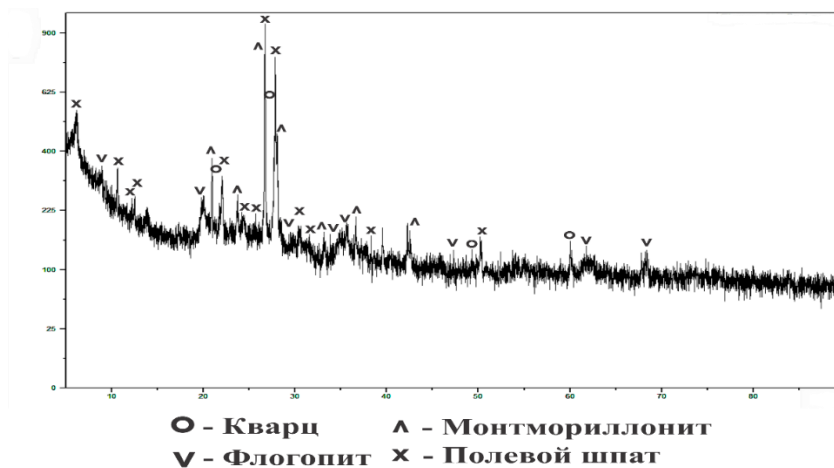


Рис.2. Рентгенограмма глины разданского месторождения

С этой точки зрения глина Разданского месторождения может быть применена в качестве алюминатного компонента глиноземистого цемента, однако повышенное содержание SiO_2 (химический состав приведен в таблице 1) не соответствует требованиям, предъявляемым к этому компоненту и, следовательно, подлежит обогащению.

Учитывая то обстоятельство, что комплексная переработка руд классическим способом спекания с известняком и содой экономически выгодна и применительна к сырью, содержащему не менее 25% Al_2O_3 . М. Манвеляном с сотрудниками предложен и разработан способ комплексной переработки низкокачественного алюминиевого сырья, включающий химическое обогащение спеканием концентрата обычным классическим способом.

Идея этого способа заключается в превращении в автоклавных условиях щелочного алюмосиликата с молярным соотношением $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 > 2,0$, в синтетическое сырье с отношением оксидов равным двум. Избыточное количество кремнезема переводится в щелочной раствор в виде силиката натрия [11].

Полученный концентрат перерабатывается с добавлением CaCO_3 с последующим спеканием, выщелачиванием и обескремниванием спека. Этим способом можно получить Al_2O_3 высокой чистоты или раствор $\text{Al}(\text{OH})_3$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в соотношении, соответствующем исходному сырью.

Переработанная вышеуказанным методом глина была использована в качестве сырьевого компонента. Рассчитана трехкомпонентная сырьевая смесь (табл 2). Рассчитанные значения гидравлического (Н), силикатного (п) и алюминатного (р) модуля находятся в пределах, предъявляемых к глиноземистым цементам.

Таблица 2

Химический состав трехкомпонентной сырьевой смеси

Состав сырьевой смеси	SiO_2	CaO	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	SO_3	R_2O	П.п.п.	Сумма
Известняк 46,5	0,786	25,133	0,535	0,079	0,47	0,15	-	19,474	46,5
Глина Разданская 8,25	4,634	0,348	1,334	0,288	0,146	-	0,138	1,341	8,25
Переработанная глина 45,25	-	-	24,305	5,335	-	-	-	15,611	45,25
100	5,42	25,481	26,174	5,702	0,616	0,15	0,138	36,426	100
100	8,525	40,08	41,17	8,96	0,968	0,23	0,217		100

$$H = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{40,08}{8,525 + 41,17 + 8,96} = \frac{40,08}{58,655} = 0,68$$

$$n = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{8,525}{41,17 + 8,96} = \frac{8,525}{50,13} = 0,17 \quad m = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = \frac{41,17}{8,96} = 4,59$$

По рассчитанному составу была приготовлена шихта, синтез которой проводился методом плавления при температуре 1350°C и изотермической выдержке 60 мин, с последующим охлаждением расплава. С целью понижения температуры ликвидуса, в качестве минерализующей добавки использовали

AlF_3 , а также твердые фтористые отходы алюминиевого производства в количестве до 3-6 масс%.

На рентгенограммах полученных клинкерных спеков в качестве основных кристаллических фаз были идентифицированы СА и C_{12}A_7 (рис.3).

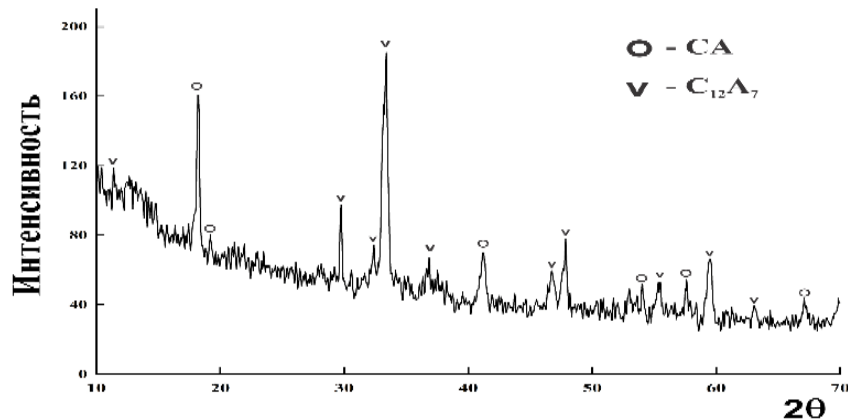


Рис.3. Рентгенограмма синтезированного образца.

Закключение. На основании проводимых исследований был разработан состав глиноземистого цемента на основе известняка-травертина Араратского и переработанной по методу М. Манвеляна глины Разданского месторождений. Была рассчитана трехкомпонентная цементная сырьевая смесь, в качестве минерализующих добавок использовали AlF_3 , а также твердые фтористые отходы алюминиевого производства в количестве 3-6 масс%. На рентгенограммах полученных клинкерных спеков были идентифицированы кристаллические фазы СА и C_{12}A_7 .

ԱՐՋՆԱՀՈՂԱՅԻՆ ՑԵՄԵՆՏՆԵՐԻ ՍԻՆԹԵԶԻ ՀԱՄԱՐ ՏԵՂԱԿԱՆ ՀՈՒՄՔԻ ՎԵՐԱՄՇԱԿՈՒՄ ԵՎ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆ

Բ.Վ. ՄՈՎՍԻՍՅԱՆ¹, Ռ.Ա. ԱՎԵՏՅԱՆ², Է.Մ. ՄՈՎՍԵՍՅԱՆ², Ն.Բ. ԿՆՅԱՋՅԱՆ¹

Աշխատանքում ներկայացված են տեղական հումքի ուսումնասիրության արդյունքները՝ որպես ալյումինատային ցեմենտների սինթեզի հիմք: Ուսումնասիրվել են Արարատի հանքավայրի կրաքար-տրավերտինները և Հրազդանի հանքավայրի կավը: Կրաքար-տրավերտինի և Մ.Փ.Մանվելյանի մեթոդով սիլիցիումազրկված կավի համալիր ֆիզիկաքիմիական ուսումնասիրությունների հիման վրա հաշվարկվել է եռֆազային ցեմենտի հումքախառնուրդը: Որպես միներալիզատորներ կիրառվել են 3-6 զանգ % AlF_3 -ի, ինչպես նաև ալյումինի արտադրության պինդ ֆտորիդային թափոններ: Պարզվել է, որ ֆտորիդային հավելումների ներմուծումը նվազեցնում է համակարգի լիքվիրդուսի ջերմաստիճանը և նպաստում ցեմենտի միներալների ցածրջերմաստիճանի սինթեզին: Ռենտգենաֆազային վերլուծությամբ պարզվել է, որ կլինկերի հիմնական ֆազերն են հանդիսանում կալցիումի ալյումինատները СА և C_{12}A_7 :

RESEARCH AND PROCESSING OF LOCAL RAW MATERIALS FOR THE SYNTHESIS OF ALUMINA CEMENTS

B.V. MOVSISYAN¹, R. A. AVETYAN², E.M. MOVSESYAN², N. B. KNYAZYAN¹

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 presents the results of a study of local raw materials as a basis for the synthesis of alumina cements. Travertine limestones of the Ararat and Hrazdan clay deposits were studied. Based on the results of complex physico-chemical studies of travertine limestone and desalinated clay of the Hrazdan deposit processed by M. G. Manvelyan, a three-component cement raw material mixture was calculated. AlF_3 was used as mineralizing additives, as well as solid fluoride waste from aluminum production in the amount of 3-6 wt%. It was found that the introduction of fluoride additives reduces the temperature of the liquidus of the system and promotes low-temperature synthesis of cement minerals. X-ray phase analysis revealed that the main clinker phases are calcium aluminates CA and $C_{12}A_7$.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. - Химическая технология вяжущих материалов // Высшая школа. Москва. 1980, с. 472
- [2] Тейлор Х. - Химия цемента // Мир, 1996 с. 560
- [3] Kurdowsky W. - Chemia cementa // Warszawa, 1991 p. 479
- [4] Kim, H.; Son, H.M.; Lee, H.K. - Review on recent advances in securing the long-term durability of calcium aluminate cement (CAC)-based systems // The Korean Society for Composite Materials and IOP, Publishing Lim 2021, v. 3, №. 3. Doi: 10.1002/adma.201804690
- [5] Kozhevnikov E.V. - Study of properties of cement slurries for horizontal well and sidetrack cementing. Bulletin of PNRPU // Geology/ Oil & Gas Engineering & Mining, 2015, № 17, p.p. 24-31. Doi: 10.15593/2224-9923/2015.17.3
- [6] Манвелян М.Г., Ханамирова А.А. - Обескремнивание щелочных алюминатных растворов // Ереван: АН Армянской ССР. 1973, с. 299.
- [7] Kakali G., Tsvilis S., Kolovos K. - Factors Affecting the Reactivity of the CaO-SiO₂-Al₂O₃-Fe₂O₃ Mixture // Trans Tech Publications, Switzerland, 2002, Key Engineering Materials, vols. 206-213, p.p. 1899-1902
- [8] И. В. Логинова, А. В. Кырчиков, Н. П. Пенюгалова / Технология производства глинозема / Екатеринбург Издательство Уральского университета, 2015, с. 336.
- [9] Đukić, D., Lazić, D., Drljača, D., Imamović, M. - Characterization of raw materials and final product in the cement production // Bulletin of the Chemists and Technologists of Bosnia and Herzegovina, 2018, p.p. 47-52
- [10] Ibrahim Abou El Leil – Cement raw materials blending process by using correlations models // Libya, 2023, p. p. 498-520
- [11] Кенжаев М.Э., Исламова М.Ш., Мирзакулов Х.Ч. - Исследование влияния процесса прокалки на извлечение окиси алюминия из ангресских каолинов // Universum: Технические науки: электрон. научн. журн., 2017, т. 37, № 4. URL: <http://7universum.com/ru/tech/archive/item/467>