

9. Надточій П.П. Екологія ґрунту: монографія / П.П. Надточій, Т.М. Мислива, Ф.В. Вольвач. – Житомир: Вид-во «ПП Рута», 2010. – 473 с.
10. Мірошніченко М.М. Агрогеохімія мікроелементів у ґрунтах України / М.М. Мірошніченко, А.І. Фатєєв / Агрохімія і ґрунтознавство: міжвід. темат. наук. зб. – спец. вип. – кн. 1. – Житомир: Рута, 2010. – С. 98-107.
11. Матвеев Ю.М. Проблемы нормирования содержания химических соединений в почвах / Ю.М. Матвеев, И.В. Попова, О.В. Чернова. – М., 2001. – С. 54-60.
12. Жовинский Э.Я. Геохимия тяжелых металлов в почвах Украины / Э.Я. Жовинский, И.В. Кураева. – К. : Наук. думка, 2002. – 214 с.

УДК 666.9 (075.8)

Паславська А. П., Ілюк Н. А. (Україна, Київ)

ЕКОЛОГІЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЙ ВИРОБНИЦТВА ВАПНОВМІЩУЮЧИХ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

Як відомо, основним шляхом міграції вуглецю в природі, який ініціюється фотосинтезом і диханням, є біологічний кругообіг вуглекислий газ атмосфери - жива речовина - вуглекислий газ.

Але в біологічному кругообігу бере участь порівняно невелика частка всієї земної маси вуглецю. Частина вуглецю з атмосферного «депо», де він утримується в кількості приблизно 700 млрд. тон, в вигляді вуглекислого газу виходить із кругообігу, відкладаючись у земній корі як осадова порода. В земному депо поховано більш 10000 трлн. тон вуглецевих сполук, які активно використовуються людьми. Сучасна флора і фауна продукують біля 1,5 трлн. тон вуглецю органічної маси, який в біологічному кругообігу здатна засвоїти рослинність Землі. Тобто, в результаті антропогенної діяльності кількість вуглецю через перероблення добувних речовин щонайменше в 10 разів перевищує надходження його із природних джерел. Це створює небезпеку виникнення парникового ефекту [1].

За об'ємами використання вуглецевих сполук в господарській діяльності друге після палива місце займають карбонатні кальцієві породи (вапняк, крейда, мармур, ракушняк), які поширені на Землі і покривають приблизно 40 млн. кв. км її поверхні. Породи на основі карбонату кальцію людство використовує в виробництвах будівельних матеріалів, в металургії, сільському господарстві для зниження кислотності ґрунтів, хімічній, харчовій, косметичній та інших промисловостях. Але найбільш масштабно використовуються вапнякові породи у будівельній галузі, а найбільш енергозатратними і неекологічними є виробництва цементу і вапна, технологічний процес яких передбачає декарбонізацію карбонату кальцію, з метою переведення CaCO_3 з відносно стабільного стану в метастабільний CaO , чи його сполуки, здатні з плином часу тверднути і, карбонізуючись, переходити знову в карбонат кальцію.

Про негативний вплив виробництва цементу на навколишнє середовище свідчать дані про світові об'єми його випуску і про викиди вуглекислого газу, пов'язані з ним.

В 2001р. при світовому виробництві 1,660 млрд. тон портландцементу - найбільш енергоємного в'язучого матеріалу кількість викидів вуглекислого газу від декарбонізації вапняку становила 500 – 560 млн. т. Якщо до цієї кількості додати викиди від спалювання вуглеводнів при синтезі клінкеру, що становлять 13 – 18 % об'єму викидів від декарбонізації вапняку, то цифра сягне 600 – 630 млн. тон. Ще 150 млн. тон викидів вуглекислого газу утворюється від випалу вапна. Таким чином за розрахунками [2], загальний викид вуглекислого газу від світового цементно-вапняного виробництва, що використовує 6 % добувного природного палива, сягає в наш час 0,75 – 0,78 Мт.

Слід зазначити що світове споживання не тільки цементу, а і вапна має тенденцію до зростання тому, що крім традиційних галузей виробництва сталі, кольорових металів, будівельної індустрії, сільського господарства, хімічних та інших виробництв вапно все більше використовують для вирішення екологічних проблем, пов'язаних з десульфурізацією газових викидів та з переробленням твердих відходів.

Не дивлячись на зростаючі потреби, характерною ознакою сучасної промислово-технологічної епохи має стати не надпотужне добувне і високотемпературне енергозатратне технологічне озброєння, а ощадливе природно-ресурсне користування, мало- або безвідходні енергоощадливі технології, які забезпечать сталий екологічний розвиток держави і людства.

Не менш актуальною є проблема промислових відходів, що утворюються при переробленні сировини. Як правило, відходи є цінним матеріально-технічним ресурсом і те, що цей ресурс не використовується, свідчить про відсталість застосовуваних технологій, неефективність діючого економічного механізму у сфері природокористування і охорони довкілля, а також про відсутність певних наукових напрацювань.

Другим напрямом ощадливого господарювання є раціональне ощадливе використання промислової продукції, особливо тих матеріалів, виробництво яких потребує високих температур і чималої кількості невідновлюваних енергетичних ресурсів. До них відносяться вапно і цемент.

Як показує світова практика, понад 70% щорічно утворюваних твердих мінеральних відходів можна переводити у вторинний сировинний ресурс, переробляючи в активні в'язучі матеріали шляхом активації механічним диспергуванням, або використанням різних домішок. При такому вирішенні екологічних і

господарських проблем, пов'язаних з твердими відходами, чи не найважливішим питанням є зниження затрат на підготовку до помелу, тонкий помел, гомогенізацію.

Значно знизити затрати на одержання тонко-дисперсних і активних матеріалів дозволяє сумісний помел твердих відходів з грудковим вапном – напівфабрикатом виробництва вапняного в'язучого.

Зниження затрат пов'язано з тим, що усувається необхідність як висушувати тверді вологі відходи, так і загашувати вапно. Негашене вапно при сумісному подрібненні відбирає адсорбовану вологу, виділяючи при цьому значну кількість хімічної енергії. Слід зауважити також, що розмелюваність самого негашеного вапна без мінеральних домішок ускладнена через агрегування і налипання його на стінки і інші частини млина, чого не спостерігається при правильному поєднанні компонентів для сумісного з вапном помелу. Перемішування також доцільно поєднувати з помелом в єдиному агрегаті, створюючи умови для механохімічної активації компонентів.

Вище вже було сказано, що метастабільні цементний і вапняний камені з часом при довгостроковому твердненні карбонізуються і переходять в більш стабільний природний стан. Процес повторної карбонізації довготривалий, його доцільно прискорювати, використовуючи природні механізми метаморфізації.

Метою даного дослідження було вивчення взаємодії вапняку з вапном в процесі розмелювання, визначення основних чинників, які впливають на розмелювання і на активність сумішей.

Предметом дослідження є процес помелу відходів вапняку – дрібного залишку від класифікованої для випалу в шахтних печах породи з продуктом випалу – грудковим вапном, а також склад та в'язучі властивості розмелених сумішей.

Сумісне розмелювання проводилось за однаковим режимом в фарфоровому млині, завантаженому на 45 % уралітовими кулями і еквівалентною масою подрібнених на щєбін розміром 5-10мм вапняку і вапна. Співвідношення компонентів і вологість вапняку змінювались. Розмелюваність оцінювалась за величиною маси часткових залишків на ситах 02 і 008 через кожні 60 хв помелу.

Вапно використовували грудкове активністю 78,8 % в серії 1 і активністю 69,7 % в серії 2. В обох випадках вапно кальцієве, швидко гаситься. В обох серіях використовували вапняк, складений кальцитом. (рис. 1, крива 1).

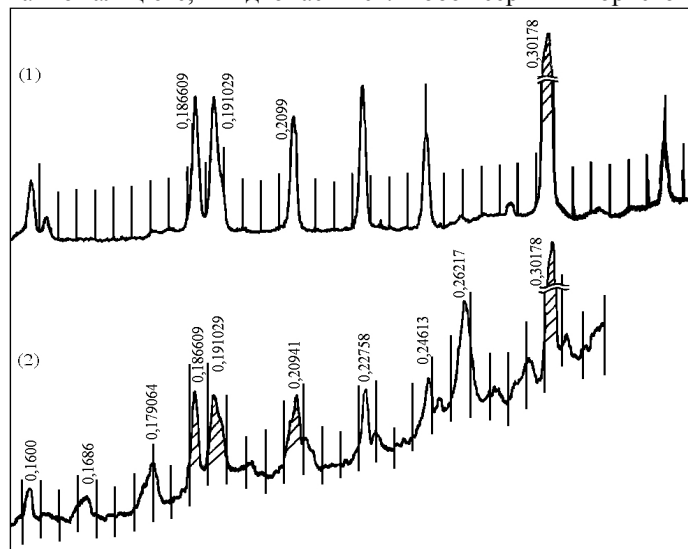
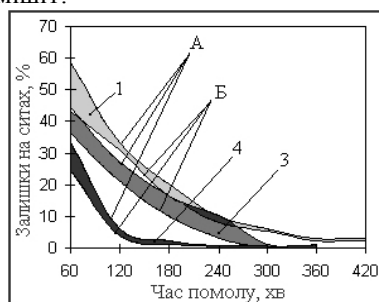


Рис. 1. Рентгенограми вапняку (1) і суміші (2)

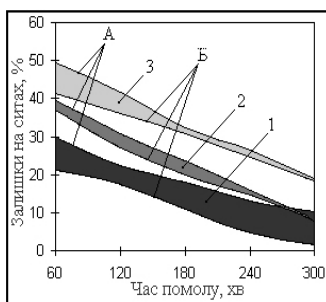
Консистенція формувального тіста (нормальна густина) визначалась за Суттардом, строки тужавіння – приладом Віка. Для визначення змін об'єму і міцності на стискання формувались кубики 1,41×1,41×1,41см, які тверднули на повітрі при кімнатній температурі протягом двох годин у формі і двадцяти чотирьох годин - без форми.

Результати, одержані при вивченні кінетики розмелювання вапняно-вапнякових сумішей наведено на рис.2. Вони свідчать, що найбільший вплив на сумісну розмелюваність вапняку і вапна має вологість вапняку. Кількість адсорбованої вапняком води впливає на гасіння вапна, а отже, і на режим розмелювання. Якщо вологість вапняку така, що забезпечує не часткове, а повне гасіння активної частини вапна, то суміш не мелеться, налипаючи на кулі і стінки млина(це суміші 4 (серія 1) і суміш 2 (серія 2)).

Другий за значущістю впливу чинник – це співвідношення вапняку і вапна при сумісного розмелюванні. Від кількості вапна, що гаситься, залежить кількість утвореної хімічної енергії, яка впливає на умови помелу. Звичайно, негашене вапно має менший зовнішній об'єм ніж гідратне і в процесі гасіння воно диспергується, але разом з ним помітно активніше диспергується і інша складова частина суміші – вапняк. Суміш 4 (серія 2) за однакових зовнішніх умов помелу розмелюється в півтора рази швидше від суміші 3 і в два рази швидше від суміші 1.



а)



б)

Рис. 2. Залишки на ситі 02 (криві А) і 008 (криві Б) при розмелюванні сумішей:
* а – серія 1, б – серія 2 (склад сумішей наведено в таблиці)

Третім чинником, що впливає на тонину помелу суміші, є тривалість розмелювання. Як свідчать результати експерименту, цей чинник також залежить від співвідношення компонентів та вологості вапняку і тому має визначатися для кожного заданого співвідношення $\text{CaCO}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$. Заданими мають бути також маси грубих і тонких фракцій у суміші.

Всі розмелені суміші проявляють гідралічну активність, мають регульовані строки тужавлення і утворюють досить міцні тверді структури, що не властиво окремо ні вапняку, ні вапну. Міцність затверділих зразків тим більша, чим тонше розмелена суміш (таблиця 1).

Таблиця 1 – В'язучі властивості вапняно-вапнякових сумішей

Серія	№ суміші	Склад суміші			Нормальна густина, %	Строки тужавлення, хв		Міцність на стиск, МПа
		$\text{CaCO}_3 : \text{CaO}$	Вологість вапняку, %	Погашеність, CaO %		Початок	Кінець	
1	1	1,45	6,53	36	16	20,5	23	1,5
	2	1,27	20,9	82	16	16,1	18,5	1,5
	3	2,8	6,8	55	16	15,0	17,3	1,5
	4	2,26	23,54	100	Налипання			
2	1	1,87	0	0	30	8	10,5	2,3
	2	1,54	20,7	100	Налипання			
	3	1,87	9,4	50	24	10,5	14	2,6
	4	1,63	14,8	75	25	11	15	4,6

Рентгенофазові аналізи сумішей 1,2,4 серії 2 показують повну ідентичність їх кристалічних складових фаз і відсутність як негашеного (CaO) так і гідратованого ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) вапна. Натомість, крім кальциту (d/n 0,30178; 0,24813; 0,20941; 0,191029; 0,185609; 0,160017; 0,143869 нм), який був у вихідному вапняку, фіксуються нові кристалічні фази: μ - ваттеріт (d/n 0,29029; 0,22758 0,17908 нм) і CaCO_3 - арагоніт (d/n 0,26217; 0,23094; 0,168649 нм). Високий рівень фону свідчить про присутність рентгеноаморфних фаз, (рис. 1, крива 2).

Тобто за умов, що були створені у млині, моноотропний поліморфний перехід арагоніта в кальцит став енантіотропним. Можливість реалізації переходу кальцит \rightarrow арагоніт під впливом механічної дії і створення зони стабільного існування арагоніту пояснюється явищами позиційного розупорядкування, що зумовлюють утворення дефектної кристалічної ґратки [6] і підвищену хімічну активність дисперсій.

Відмінність в'язучих властивостей утворених помелом сумішей (табл. 1) при ідентичному складі їх кристалічних фаз вказує на можливість присутності рентгеноаморфних сполук, які можуть зумовлювати таку відмінність. Мабуть варто згадати ще припущення Д. І. Менделєєва про можливість утворення комплексних сполучень $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{Ca}(\text{OH})_2$ або гідратованих карбонатів кальцію $\text{CaCO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в карбонатному вапні [4].

Зараз із розвитком виробництва сухих сумішей сформувався стійкий попит на карбонатну муку/5,7/. У зв'язку з цим заслуговує на особливу увагу встановлений нами факт, що в композиціях з гіпсом-півгідратом добавка вапняно-вапнянної активної суміші підвищує міцність гіпсового каменю в 2,5-3 рази, не уповільнюючи терміни тужавлення.

Висновки

Сумісна розмелюваність вологого вапняку і вапна істотно залежить від співвідношення $\text{CaCO}_3:\text{CaO}:\text{H}_2\text{O}$. В процесі сумісного розмелювання утворюється суміш, в складі якої, крім початково наявного стабільного кальциту, ідентифіковані й новоутворені метастабільні форми CaCO_3 (μ - ваттеріт, арагоніт), відсутні кристалічні CaO і $\text{Ca}(\text{OH})_2$, є рентгеноаморфні сполуки.

Наявність регульованих термінів тужавлення і гідратаційна активність суміші вказує на відмінність її властивостей і від вапняку (він не твердне), і від вапна (воно не має регульованих строків тужавлення). Доцільно використання вапно-вапнякових дисперсій в складі в'язучих композицій.

Дослідження націлене на вдосконалення технологій будівельних матеріалів, розширення асортименту в'язучих та композиційних матеріалів і пропонується науковій спільноті і сучасному бізнесу для зменшення собівартості будматеріалів, структурної перебудови і екологізації їх виробництва.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Дуган О. М., Статюха Г. О. Екологія. – К.: Університет «Україна», «007. – 214 с.
2. <http://www.zodchly.ru/s-info/archive/20.03> page 4. html. Экологические проблемы при производстве цемента и перспективы создания безобжиговых вяжущих. В. Калашников, Ю. Кузнецов. Пензенский гос. Университет архитектуры и строительства.
3. Пашенко А. А., Сербин В. П., Старчевская Е. А. Вяжущие материалы. Киев: “Вища школа”, - 1985. – 438с.
4. Бутт Ю. М., Сычов М. М., Тимашев В. В. Химическая технология вяжущих материалов. – М.: Высш. шк., 1980. – 438 с.
5. Карапузов Е. К., Герольд Х., Толмачев Н. Г. Сухие строительные смеси. – К.: Техника, 2000. – 230 с.
6. Горшков В. С., Савельев В. Г., Федоров Н. Ф. Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. М.: “Высшая школа”, - 1988. – 400 с.
7. ГОСТ 14050-93. Мука известняковая (доломитовая). Технические условия.