

На поверхні зламу каменю на основі віброактивованого вапна можна виділити два прошарки (рис. 6, б). Зовнішній прошарок товщиною близько 50–60 мкм утворений пластинами кальциту, які щільно упаковані та з'єднані у суцільний моноліт. В нижньому прошарку кількість кристалів моноліту набагато менша, однак його щільність набагато вища, ніж у каменя на звичайному гідратному вапні.

Висновки

Фізико-механічні дослідження поверхневого шару вапняного каменю показали, що в результаті віброобробки вапняного тіста з добавкою сахарози зростає дисперсність частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а це, своєю чергою, створює умови для формування щільного карбонізаційного шару. В перші години витримання на повітрі в такому шарі утворюються гідрокарбонати та сахарати кальцію, що підтверджують дані рН-метрії. За результатами електронної мікроскопії, карбонатний шар утворений пластинчастими кристалами кальциту, щільно упакованими в моноліт, який зменшує доступ CO_2 всередину вапняного каменю.

1. John Blamey, Dennis Y. Lu, Paul S. Fennell, E. J. Anthony *Reactivation of CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture: Mechanism for the Carbonation of Ca(OH)₂* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*; Sep. 2011, Vol. 50 Issue 17, p. 10329–10333. 2. Любомирский Н.В. *Термодинамическое обоснование искусственной карбонизации извести* / Н.В. Любомирский // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – Одеса: Зовнішнерекламсервіс. – 2010. – Вип. 38. – С. 426–431. 3. Kemperla J. *Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties* / J. Kemperla, J. Mačekb / *Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenia: Available online 9 June 2009*.

УДК 666.94

Я.Б. Якимечко, Р.І. Семененко, Б.Р. Панчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ РОМАНЦЕМЕНТУ З МЕРГЕЛІВ ТА МЕРГЕЛИСТИХ ВАПНЯКІВ ГАЛИЧИНИ

© Якимечко Я.Б., Семененко Р.І., Панчук Б.Р., 2012

Розглянуто сучасні проблеми розвитку в'язучих реставраційних матеріалів та короткі історичні відомості про них. Визначено технологічні параметри одержання романцементу та гідралічного вапна з мергелів та мергелистих вапняків Галичини. Встановлено та підібрано оптимальний температурний режим випалу порід у лабораторних печах.

Ключові слова: мергель, мергелистий вапняк, випал, романцемент, гідралічне вапно.

The paper considers the current problems of binding restoration materials and brief historical information about them. The technological parameters of obtaining the roman cement and hydraulic lime of marl and marlaceous limestone of Galicia were identified in the process of work. It was established and selected the optimum temperature of calcination of rocks in laboratory furnaces.

Key words: marl, marlaceous limestone, calcinations, roman cement, hydraulic lime.

Постановка проблеми

Збереження архітектурної спадщини є важливим завданням в культурному розвитку держави. Розвиток реставрації як науки повинен базуватись на наукових засадах, що дасть підставу для

створення якісних реставраційних матеріалів. Сьогодні існує проблема реконструкції та відновлення історичних будівель та пам'яток, побудованих з романцементу та гідралічного вапна. Розроблення в'язучих композицій на основі романцементу допоможе зберегти архітектурну привабливість і автентичність історичних пам'яток.

Відкрив романцемент Джеймс Паркер. Саме в 1796 р. знаменитий англієць одержав патент на в'язучий матеріал, названий романцементом [1]. Матеріал він отримав випадом у шахтній печі мергелистого вапняку з англійського острова Шеппі. Згодом дослідження Паркера продовжив його земляк, генерал і військовий інженер сер Чарльз Вільям Паслі, який займався детальним вивченням «натуральних» та «штучних» цементів того часу [2]. Виробництво романцементу швидко поширилось по всій території Англії, оскільки вихідною сировиною були мергелі та мергелісті вапняки, які залягали біля узбережжя морів, гірських та скелястих масивів. Романцемент швидко набув популярності не тільки у Англії, а й в Європі загалом. Так, значний досвід виробництва романцементу мала Франція.

У 1879 р. німець Хауеншилд у своїй статті описував особливості одержання романцементу з мергелів у випалювальних печах. За його даними, камені мергелю попередньо подрібнювали до розмірів чоловічого кулака і випалювали у шахтних печах та кільцевих печах Гофмана. Паливом слугувало кам'яне вугілля або кокс [3].

Час і температуру випалу в печі встановлювали на основі практичного досвіду. Було відомо, що деякі породи мергелів, особливо такі, що містили підвищену кількість флюсів (польових шпатів та оксидів заліза), піддавались термічній обробці при нижчих температурах та скороченому часі перебування у теплових агрегатах. Температура випалу мергелів повинна бути доволі високою, що великою мірою забезпечить розкладання карбонатної складової, а з іншого боку – досить низькою, щоб запобігти рідкофазовому спіканню. Тому залежно від виду сировини температура в печі мала бути в межах 800 – 1100 °С. Швидкість охолодження випаленого матеріалу була малою, тому матеріал знаходився у печах декілька днів. Після вивантаження з печей матеріал подрібнювали до порошку і пакували у бочки масою 250 кг та мішки – по 60 кг. Перед упакуванням деякі виробники романцементу певний час тримали його на повітрі. Цей технологічний прийом був необхідний для часткової гідратації алюмінатів кальцію, що надалі збільшувало терміни тужавіння цементу, причому без втрати якості та міцності майбутніх виробів на його основі.

Романцемент характеризувався різноманітною колористичною гамою (від світло-жовтого до темно-коричневого кольору) та швидким часом тужавіння. Багато вчених класифікували романцемент за часом тужавіння на: швидкий (до 7 хв), середній (7–15 хв) та повільний (більше ніж 15 хв). В австрійському стандарті, розробленому в 1880 р. та зміненому у 1890 р., зазначено, що міцність на стиск романцементу (у віці 28 діб) швидкого тужавіння (до 15 хв) повинна бути не меншою за 6 МПа, а романцементу повільного тужавіння (більше 15 хв) – не меншою ніж 8 МПа [4–7].

Однак після 1850 р. в Європі настала ера портландцементу, а технологія виробництва романцементу була повністю втрачена разом з багаторічними навичками і традиціями його одержання.

Сьогодні романцемент використовують у реставрації елементів фасаду, для створення барельєфів і горельєфів, для лиття складних архітектурних форм та одержання плиток різного призначення. У 2003 р. Європейський Союз започаткував спільний міждержавний проект ROCEM, до якого ввійшли провідні реставратори та спеціалісти у галузі в'язучих речовин Австрії, Німеччини, Англії, Польщі і Чехії. Метою проекту стало розроблення сучасної в'язучої композиції на основі романцементу, яка б використовувалась для реставрації і реконструкції історичних об'єктів Європи [8].

На теренах України та в країнах пострадянського простору промислове виробництво романцементу не здійснюється. Це пов'язано з низкою проблем. Зокрема, нестабільність складу сировинної бази для виробництва романцементу; складний технологічний режим, а також відсутність стабільного ринку збуту. Окрім цього, одержаний цемент характеризується скороченими термінами тужавіння (початок тужавіння менше за 5 хв), що обмежує його придатність.

Основними напрямками покращення властивостей романцементу є підбір якісної сировини, оптимізація температурного режиму випалу та підбір різних додатків – сповільнювачів тужавіння.

Пошук нових видів сировини в поєднанні з новітніми технологіями виробництва дасть змогу створити якісно новий матеріал.

Мета роботи

Дослідження можливості одержання романцементу з мергелів та мергелистих вапняків місцевих родовищ, вивчення їх мінералогічного, хімічного складів, властивостей та процесів термічного розкладу, встановлення оптимального температурного режиму випалу сировини.

Методи досліджень і матеріали

Для отримання романцементу використовували мергель і мергелистий вапняк Межигірсько-Дубовецького родовища. Визначення хімічного складу вихідних порід та випалених продуктів проводили класичним хімічним аналізом та з використанням рентгеноспектрометра ARL 9800 XP.

Мінералогічний склад романцементу визначали рентгенофазовим аналізом. Рентгенофазові дослідження проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2.0 при CuK_α -випромінюванні. За допомогою детектора рентгенівського випромінювання, яким слугував сцинтиляційний лічильник з швидкістю підрахунку 500 імп/с, записувались дифрактограми в інтервалі кутів $2\theta=4-65^\circ$.

Ідентифікацію досліджуваних матеріалів оцінювали за показником основного модуля (ОМ), який є відношенням відсоткового вмісту (за масою) кальцій оксиду до сумарного вмісту кислотних оксидів:

$$\text{ОМ} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3}.$$

Основний модуль є величиною, оберненою до коефіцієнта гідравлічності Віка. Для гідравлічного вапна його числове значення коливається в межах $\text{ОМ} = 1,7-9,0$. Залежно від значення цього модуля розрізняють вапно сильногідравлічне ($\text{ОМ} = 1,7-4,5$) та слабогідравлічне ($\text{ОМ} = 4,5-9,0$). Значення ОМ для романцементу – у межах $1,1-1,7$. Якщо основний модуль більший за $9,0$, то отримують повітряне вапно [11].

Результати досліджень

Межигірсько-Дубовецький кар'єр розміщений на південно-західній окраїні села Межигірці Галицького району Івано-Франківської області. В 1956–1957 рр. родовище розвідане трестом Укргеолнеруд як сировинна база для Ямницького цементного заводу (тепер ПАТ «Івано-Франківськцемент»). У кар'єрі наявні мергелі та мергелисті вапняки.

Досліджувана сировина – це мергель сірого кольору осадового походження, що є сумішшю дрібнодисперсних частинок CaCO_3 , глини з домішками доломіту, дрібнозернистого кварцового піску і польового шпату. Структура мергелів різна: щільна і тверда або землісто-рихла. Залягають мергелі переважно у вигляді шарів, що відрізняються один від одного за складом та вмістом домішок. Густина мергелів коливається від 2000 до 2500 кг/м^3 .

Мергелистий вапняк – це осадова порода, що містить від 6 до 25 % глинистих і вискодисперсних піщаних домішок. Мергелисті вапняки, крім глинистих домішок, зазвичай також містять домішки карбонату магнію та деяких інших мінералів.

Геологічний розріз родовища наведено у табл. 1.

Результати хімічного аналізу досліджуваних порід наведені у табл. 2.

Романцемент і гідравлічне вапно – це низьковипалювані в'язучі матеріали, які одержують термічною обробкою вапнякових порід з підвищеним вмістом глинистих і піщаних компонентів за температур $850-1000^\circ\text{C}$ [11]. Для визначення оптимального температурного режиму випалу проводився диференційний термічний аналіз вихідних вапнякових порід (рис. 1, 2).

Геологічний розріз Межигірсько-Дубовецького родовища [9]

| № шару | Опис порід | Потужність, м |
|--------|--|---------------|
| 1 | Шар ґрунту | 0,1 – 2,0 |
| 2 | Суглинки бурувато-жовті, щільні, запісочені | 0,7 – 14,0 |
| 3 | Глини бурувато-жовті, щільні, плямисті | 0,0 – 5,6 |
| 4 | Гіпс білий, сірий, велико- і дрібнокристалічний, щільний. масивний | 2,0 – 14,5 |
| 5 | Пісковики глауконітово-кварцові, світло-сірі, зеленувато-сірі, дрібнозернисті, глинисті, сильновапняковисті | 0,3 – 4,0 |
| 6 | Глини сіро-зелені до темно-зелених, щільні, жирні, пластичні | 0,4 – 3,9 |
| 7 | Мергелі-натурали, світло-сірі, щільні, міцні, маркі з нерівним зламом, товстошаруваті, з вмістом CaCO_3 – 67–76 % | 21,0 – 32,0 |
| 8 | Мергелі темно-сірі і блакитно-сірі, глинисті, з вмістом CaCO_3 – 50-65 % , щільні, тріщинуваті, товстошаруваті | 34,0 – 44,0 |
| 9 | Вапняки мергелісті та мергелі вапняковисті. Колір породи змінюється від білого до темно-сірого з блакитним відтінком | 7,0 – 8,0 |
| 10 | Вапняк крейдоподібний, світло-сірий, кремово-білий, білий, мікрозернистий, товстошаруватий. Вміст CaCO_3 – 95 % | 2,25 – 23,3 |

Хімічний склад сировини Межигірсько-Дубовецького родовища

| Назва сировини | Вміст оксидів, мас. % | | | | | | | | |
|----------------|-----------------------|--------------|-------------------------|-------------------------|--------------|---------------|----------------------|-----------------------|--------|
| | SiO_2 | CaO | Fe_2O_3 | Al_2O_3 | MgO | SO_3 | K_2O | Na_2O | В.П.П. |
| Мергель | 21,21 | 35,55 | 2,31 | 5,79 | 0,71 | 0,65 | 1,05 | 0,53 | 31,99 |
| Мерг. вапняк | 16,99 | 44,44 | 1,67 | 5,31 | 0,57 | 0,34 | 0,84 | 0,01 | 29,30 |

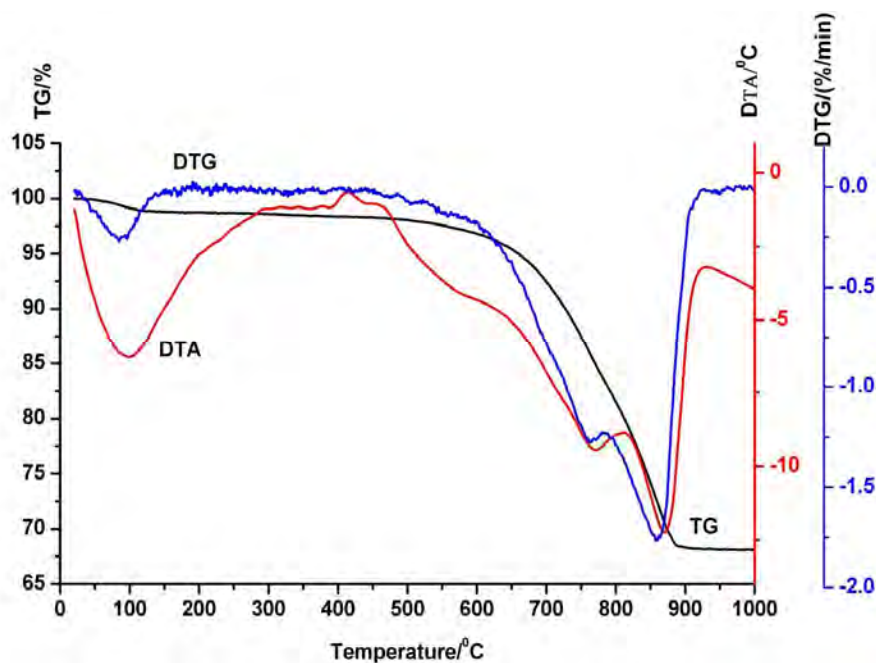


Рис. 1. Дериватограма мергелю Межигірсько-Дубовецького родовища

На кривій DTA спостерігається ряд ендотермічних ефектів. Так, зокрема, перший ендоефект при температурі 100 °C зумовлений виділенням фізично зв'язаної води, що корелює з втратами маси на кривих TG і DTG. Незначний ендоефект на кривій DTA в області 200–290 °C може бути

зумовлений виділенням гідратної води з глинистих мінералів породи. Екзоэффект в температурному інтервалі 400–430 °С пов'язаний з вигоранням органічної складової мергелю. Втрати маси при температурі 480 °С з максимумом за 570 °С спричинені виділенням хімічно зв'язаної води глинистою складовою мергелю. Ендоефект з екстремумом при температурі 760 °С пов'язаний з руйнуванням кристалічної ґратки глинистої складової мергелю монтморилонітового складу. Останній ендотермічний ефект на дериватографічній кривій спостерігається за температури 860 °С і зумовлений декарбонізацією карбонатної складової мергелю. Дериватографічний аналіз показав, що основні фізико-хімічні процеси, пов'язані з утворенням аморфної дегідратованої глинистої складової, декарбонізацією вапняку у породі та проходженням основних твердофазових реакцій, відбуваються до температури 900 °С.

Термічний аналіз мергелистого вапняку (рис. 2) має аналогічний характер порівняно з процесом термічного розкладу мергелю.

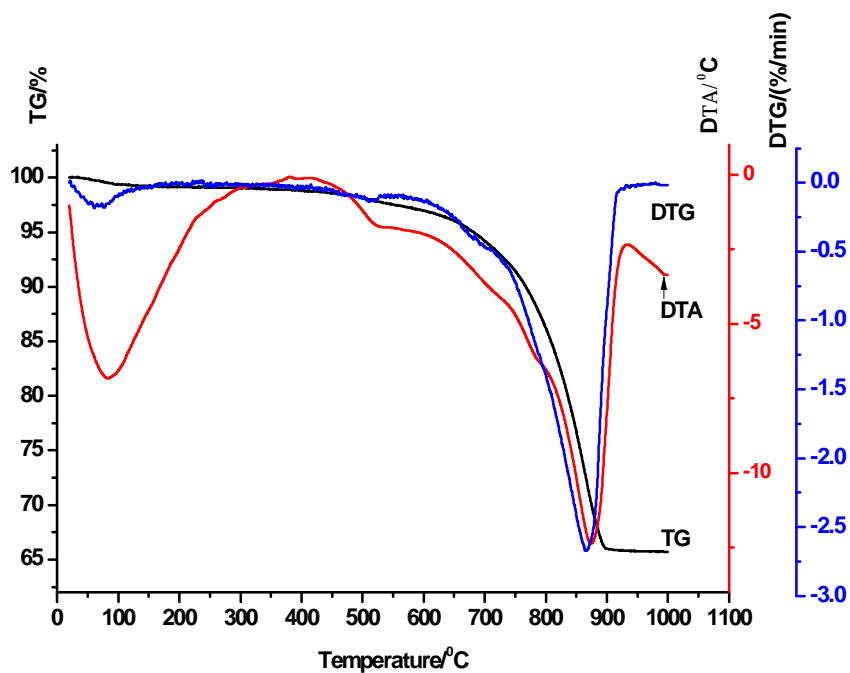


Рис.2. Дериватограма мергелистого вапняку Межигірсько-Дубовецького родовища

Виділення природної вологи і води, що містилась у капілярних порах, проходить за температури 90 °С. Незначний, але дещо розмитий екзоэффект наявний за температур 350–470 °С. Він пов'язаний з вигоранням органічних домішок у мергелистому вапняку. Наявність двох ендоефектів за температур відповідно 520 °С і 690 °С може бути зумовлена полімінеральним складом глинистої складової породи. Невеликий пік при температурі 760 °С, зумовлений розкладом кристалічної ґратки глинистої складової, вказує на її незначну кількість. Останній ендотермічний ефект на термографічній кривій спостерігається за температури 860 °С і пов'язаний з декарбонізацією карбонатної складової мергелю.

Нижча температура виділення фізично зв'язаної води (90 °С) свідчить про те, що мергелистий вапняк має більшу пористість порівняно з мергелем. Органічного компонента у породі практично немає. Мергель представлений переважно глинистою складовою монтморилонітового складу, натомість у мергелистому вапняку глиниста складова є полімінеральною. Значно істотнішими є і втрати маси при дисоціації карбонатної складової у мергелистому вапняку порівняно з мергелем.

Для синтезу в'язучих вихідні породи попередньо подрібнювали у шоківій дробарці до розмірів не більше ніж 2–4 см. Випал здійснили у лабораторній електричній муфельній печі при температурі 900 °С з ізотермічною витримкою при максимальній температурі – 5 годин. Час витримки необхідний для зв'язування важкотопкого кремнезему з вапном у силікати кальцію різного складу [6, 7]. Після випалу матеріал різко охолоджували для стабілізації β (бета)- модифікації

беліту (C_2S). Випалені продукти розмелювали у цементному кульовому млині до залишку на ситі № 008 не більше ніж 10 %.

Хімічний склад випалених продуктів (табл. 3) встановлювали з метою визначення основного модуля в'язучого матеріалу.

Таблиця 3

Хімічний склад випалених продуктів

| Назва продукту | Вміст оксидів, мас. % | | | | | | | | |
|-------------------|-----------------------|-------|--------------------------------|--------------------------------|------|-----------------|------------------|-------------------|--------|
| | SiO ₂ | CaO | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | MgO | SO ₃ | K ₂ O | Na ₂ O | В.П.П. |
| Романцемент | 31,46 | 51,59 | 2,76 | 8,80 | 0,96 | 0,79 | 1,59 | 0,44 | 1,50 |
| Гідравлічне вапно | 22,85 | 60,19 | 2,33 | 7,08 | 0,77 | 0,46 | 1,13 | 0,01 | 5,18 |

Розрахунки показали, що основний модуль випаленого мергелю становить $OM=1,19$, а мергелистого вапняку – 1,87. Отже, на основі мергелю одержано романцемент, а з мергелистого вапняку – сильногідравлічне вапно.

За даними РФА, романцемент представлений такими мінералами (рис. 3): кальцієвим алюмінатом CA ($d/n = 1,807; 1,905; 2,43$), β (бета)- белітом C_2S ($d/n = 2,031; 2,187; 2,61; 2,70; 2,74; 2,88$), негашеним вапном CaO ($d/n = 1,699; 2,40; 2,77$), кальцитом $CaCO_3$ ($d/n = 1,480; 1,625; 3,04$), β (бета)-кварцом SiO₂ ($d/n = 2,129; 2,280; 3,34$) та аморфною глинистою складовою. Є сліди маєніту $C_{12}A_7$, двокальцієвого фериту C_2F та геленіту C_2AS [10].

Дослідження мінералогічного складу романцементу показали, що в матеріалі міститься велика кількість вільного вапна та кремнезему, що свідчить про недостатню швидкість проходження твердофазових реакцій в сировині такого складу в запропонованому температурно-часовому режимі випалу.

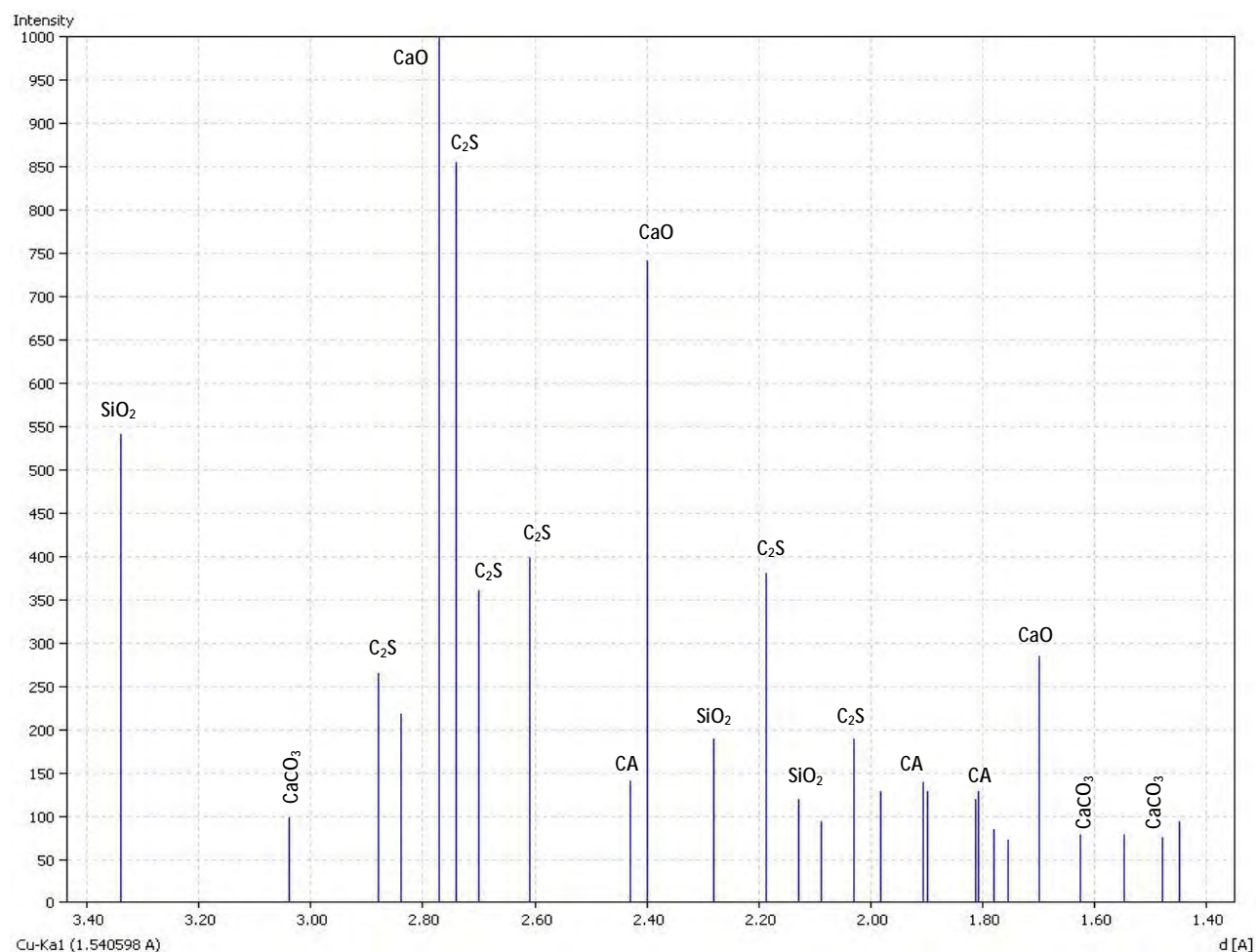


Рис. 3. Дифрактограма романцементу, випаленого при 850 °С

Висновок

Отже, на основі проведених досліджень показано можливість використання мергелів та мергелистих вапняків Межигірсько-Дубовецького родовища як сировини для виробництва романцементу та гідралічного вапна. Вивчено процеси термічної деструкції досліджуваних порід, що дає підстави для розроблення режимів випалу матеріалу в лабораторних умовах. Фазовий склад випалених продуктів показує, що одержані матеріали за запропонованими режимами аналогічні до класичних видів романцементу та гідралічного вапна.

1. *British Patent 2120. A Certain Cement or Terras to be Used in Aquatic and Other Buildings, and Stucco Work / Parker J, 27 July, 1796.* 2. *Pasley CW. Observations, deduced from experiment, upon the natural water cements of England, and the Artificial Cements that may be used as substitutes for them. Establishment for Field Instruction, Chatham, 1830.* 3. *Hauenschild J. Katechismus der Baumaterialien – II. Teil, “Die Mortelsubstanzen.” Lehmann und Wentzel. – Wien, 1879.* 4. *Tarnawski A. Kalk, Gyps, Cementkalk und Portland-Cement in Oesterreich-Ungarn, Selbstverlag. – Wien, 1887.* 5. *Schoch C. Die moderne Aufbereitung der Moertel-Materialien. Verlag der Thonindustrie-Zeitung. – Berlin, 1896.* 6. *Hughes DC, Weber J, Kozłowski R. Roman cement for the production of conservation mortars. In: this proceedings, 2010.* 7. *Kozłowski R, David Hughes DC Johannes Weber J. Roman cements – key materials of the built heritage of the nineteenth century, 2010.* 8. *The EU-project ROCARE. Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rocare.eu/page/start.html>* 9. *Минерально-сырьевая база цементной промышленности УССР. – Харьков: Харьковская комплексная геологоразведочная экспедиция. 1971. – 191 с.* 10. *Горшков В.С., Тимашев, Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.* 11. *Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. Вяжучі матеріали. – К.: Вища школа, 1995.*

УДК 661.183.1

І.В. Солоха, М.Г. Пона, А.І. Чверенчук, О.В. Кобрин
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

СИНТЕЗ ЦЕОЛІТУ ТИПУ NaA З КАОЛІНУ ТА КІЛЬКІСНА ОЦІНКА ЙОГО ВИХОДУ

© Солоха І.В., Пона М.Г., Чверенчук А.І., Кобрин О.В., 2012

Проведено синтез кристалічного водного алюмосилікату цеоліту типу А на основі доступної сировини природного походження – каоліну. З метою підвищення виходу цільового продукту – цеоліту здійснено термічну обробку вихідного глинистого компонента. З використанням фізико-хімічних методів аналізу встановлено оптимальні умови отримання заявленого синтетичного мінералу.

Ключові слова: гідротермальний синтез, метакаолін, адсорбент, цеоліт NaA.

Synthesis of crystalline hydrous aluminosilicate zeolite with type A was organized on the base of accessible raw material innate origin – kaolin. Thermal treatment of initial clay component was realized, following to aim – enlarging appearance of declared product – zeolite. Optimal conditions of receiving declared synthetic mineral was defined using physicochemical methods of analysis. This paper is devoted to the solving task of property prediction on the basis of analogical inference.

Key words: Hydrothermal synthesis, metakaolin, adsorbent, zeolite NaA.

Постановка проблеми

З моменту відкриття в середині XVIII ст. та після бурхливого зростання обсягів наукових досліджень в 40–50-х роках минулого століття інтерес до особливого класу каркасних алюмо-