

УДК 666.94

Панчук Б.Р., аспірант, Якимечко Я.Б., канд. технічних наук,
доцент, Кафедра хімічної технології силікатів,
Національний університет «Львівська політехніка»
пл. св. Юра, 9, Львів-13, 79013; 9 -й корпус, кімн.114
(032) 258-21-67, E-mail: sylicat@lp.edu.ua

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ БЕЛІТОВИХ ЦЕМЕНТІВ З ПІДВИЩЕНИМ ВМІСТОМ ВІЛЬНОГО КАЛЬЦІЮ ОКСИДУ

У роботі показана можливість синтезу романцементу та гідралічного вапна з мергелів місцевих родовищ. Наведені основні властивості сировини та деякі параметри одержаних матеріалів для подальшого застосування у складах дрібнозернистих бетонів під час реставраційних та оздоблювальних робіт.

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

Постановка проблеми. Значна кількість пам'яток і архітектурних об'єктів Галичини побудовані з використанням романцементу та гідралічного вапна, які були досить популярними в кінці XVIII та XIX ст. На основі цих в'язучих речовин створювалась значна кількість горельєфів та барельєфів, а також зовнішні оздоблювальні елементи будинків і споруд, які можна спостерігати у центральній частині міста Львова.

Згодом, коли в світі наступила "ера портландцементу", технології одержання гідралічного вапна і романцементу були втрачені, а з ними і вікові традиції їхнього використання у галузі будівництва та архітектурно-оздоблювальних робіт.

Ренесанс романцементу і гідралічного вапна та їх застосування спостерігається на протязі останніх двадцяти років. Розпочаті спроби дослідження історичних романцементних ліпнин і декорацій з метою розробки стратегій і адекватних цільових заходів щодо їх реставрації, консервації і збереження. Застосування неякісних реставраційних матеріалів, які не відповідають вимогам історичного зразка, відсутність знань про тогочасну технологію одержання романцементу та гідралічного вапна були визнані ключовими проблемами збереження архітектурних пам'яток, що в свою чергу призвело до повномасштабних досліджень, спрямованих на відновлення цих історичних в'язучих матеріалів багатьма європейськими вченими та реставраторами [1-3].

Досліджувані в'язучі матеріали згідно із класифікацією належать до белітових цементів з різним вмістом вільного кальцію оксиду. Їхній мінералогічний склад в основному представлений декількома модифікаціями беліту α - C_2S , β - C_2S (залежно від температури випалу), сумішшю алюмінатів кальцію складу CA , C_3A_3 , $C_{12}A_7$, незначною кількістю кальцієвого фериту C_2F , аморфною глинистою складовою, вільним CaO , нерозкладеним вапняком та мінералами: геленітом C_2AS і браунміллеритом $Ca_2Al_2O_5$. Кількість та співвідношення між вище наведеними складовими компонентами в основному залежать від хімічного складу сировинних матеріалів та параметрів одержання в'язучих композицій [2,3].

На цей час в Україні та країнах пострадянського простору промисловий випуск романцементу та гідралічного вапна повністю відсутній. Це пов'язано насамперед із нестабільністю складу сировинної бази для виробництва романцементу, складним технологічним режимом випалу, а також відсутністю стабільного ринку збуту. Окрім цього одержані в'язучі матеріали характеризуються скороченими термінами тужавіння (початок тужавіння менше 5 хв), що ускладнює технологію їхнього використання на об'єктах реставрації без використання спеціальних добавок.

Аналіз властивостей та оптимального складу в'язучих композицій дасть змогу створити

якісно новий реставраційний матеріал, який буде придатний для відновлення багатьох історичних об'єктів Галичини та України.

Подальші наукові дослідження полягають у розробленні складів дрібнозернистих бетонів на основі романцементу та гідравлічного вапна з використанням оптимізованої кількості комплексного хімічного додатку, гіперпластифікатора і заповнювача, визначенні їх основних фізико-механічних властивостей та можливості застосування під час реставраційних та оздоблювальних робіт.

Мета роботи. Дослідження властивостей романцементу та гідравлічного вапна синтезованих з мергелів та мергелистих вапняків Межигірсько-Дубовецького родовища (Івано-Франківської обл.) з можливістю одержання дрібнозернистих бетонів для застосування в реставраційних та оздоблювальних роботах.

Методи досліджень. Як матеріали для дослідження використовували місцеву сировину – мергелі та мергелисті вапняки Межигірсько-Дубовецького родовища [6], з яких отримували романцемент та гідравлічне вапно шляхом випалу в електричній печі. Визначення хімічного складу вихідних порід та випалених продуктів проводили класичним хімічним аналізом та з використанням рентгеноспектрометру ARL 9800 XP.

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

Результати досліджень. Для одержання романцементу та гідравлічного вапна запропонована наступна схема їхнього одержання, що включала певну послідовність технологічних операцій: подрібнення мергелю та мергелистого вапняку до розміру фракцій 40-60 мм → випал сировини за певним режимом → помел випалених продуктів (романцементу та гідравлічного вапна). Така схема дає можливість змінювати параметри окремої стадії та впливати на якість кінцевого продукту.

Для встановлення оптимального режиму випалу сировини був проведений комплексний термічний аналіз порід мергелю та мергелистого вапняку. За даними аналізу на кривій ДТА мергелю (рис. 1) спостерігається ряд ендотермічних ефектів. Ендоефект за температури 100°C зумовлений виділенням фізично зв'язаної води, що корелюється з втратами маси на кривих TG і DTG. Незначний ендоефект на кривій ДТА в області температур $200-290^\circ\text{C}$ може бути обумовлений виділенням гідратної води з глинистих мінералів породи. Екзоефект у температурному інтервалі $400-430^\circ\text{C}$ пов'язаний з вигоранням органічної складової мергелю. Втрати маси за температури 480°C з максимумом за температури 570°C спричинені виділенням хімічно зв'язаної води глинистою складовою мергелю. Ендоефект з екстремумом за 760°C пов'язаний з руйнуванням кристалічної ґратки глинистої складової мергелю монтморилонітового складу. Останній ендотермічний ефект на дериватографічній кривій спостерігається за температури 860°C 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°C .

Характер термічного розкладу мергелистого вапняку (рис. 2) має деякі відмінності.

Виділення природної вологи і води, що знаходилась у капілярних порах проходить за температури 90°C . Незначний, але дещо розмитий екзоефект, наявний за температур $350-470^\circ\text{C}$, зумовлений вигоранням органічних домішок у мергелистому вапняку. Наявність двох ендоефектів за температур 520 і 690°C може бути обумовлена полімінеральним складом глинистої складової породи. Невеликий пік за 760°C , викликаний процесом розкладу кристалічної ґратки глинистої складової. Останній ендотермічний ефект на термографічній кривій спостерігається за температури 860°C і пов'язаний з декарбонізацією карбонатної складової мергелю.

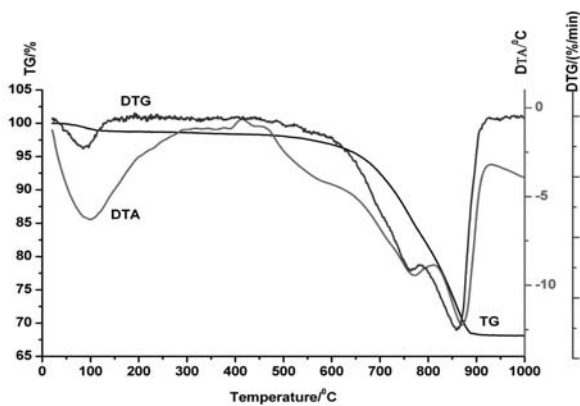


Рисунок 1. Дериватограма мергелю Межигірсько-Дубовецького родовища

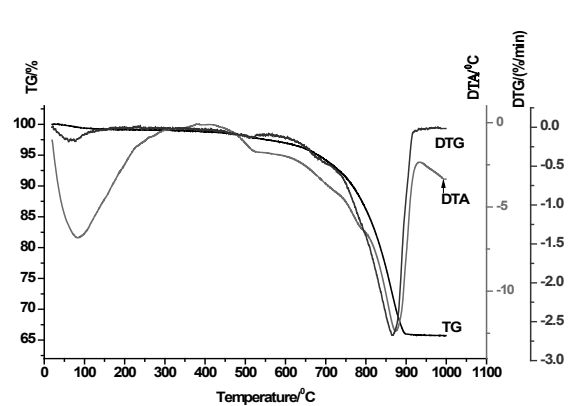


Рисунок 2. Дериватограма мергелистого вапняку Межигірсько-Дубовецького родовища

Нижча температура виділення фізично зв'язаної води (90 °С) свідчить про те, що мергелистий вапняк має більшу пористість порівняно з мергелем. Органічного компоненту у породі практично немає. Мергель в основному представлений глинистою складовою монтморилонітового складу, натомість у мергелистому вапняку глиниста складова є полімінеральною. Втрати маси під час дисоціації карбонатної складової у мергелистому вапняку є значно вищими у порівнянні з мергелем.

Встановлення хімічного складу випалених продуктів (табл.1) проводили з метою визначення основного модуля в'язучої речовини.

Гідралічне вапно та романцемент характеризують гідралічним модулем (ОМ), який визначається є відношенням вмісту кальцію оксиду до сумарного вмісту кислотних оксидів:

$$OM = \frac{CaO}{SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3}$$

Гідралічний модуль є величиною оберненою до коефіцієнту гідралічності Віка [7]. Для гідралічного вапна його числове значення коливається в межах 1,7–9,0. У залежності від величини цього модуля розрізняють вапно сильногідралічне (ОМ = 1,7–4,5) та слабогідралічне (ОМ = 4,5–9,0). Якщо гідралічний модуль більший 9,0 отримують повітряне вапно, якщо він менший 1,7 – романцемент. Гідралічне вапно після початкового тверднення на повітрі в подальшому набирає міцність у воді чи вологому середовищі [4].

Таблиця 1

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
Гідралічне 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 ОМ=1,19, а мергелистого вапняку – 1,87. Отже, на основі мергелю одержано романцемент, а з мергелистого вапняку - сильногідралічне вапно.

За даними рентгенофазового аналізу на дифрактограмі гідралічного вапна (рис.3) фіксуються лінії: оксиду кальцію CaO (d/n = 0,1699; 0,240; 0,277 нм), кальцієвого алюмінату СА (d/n = 0,1807; 0,1905; 0,243 нм), беліту α'-C₂S (d/n = 0,2031; 0,2187; 0,261; 0,270; 0,274; 0,288 нм), кальциту CaCO₃ (d/n = 0,1480; 0,1625; 0,304 нм), кварцу β-SiO₂ (d/n = 0,2129; 0,2280; 0,334 нм) та аморфної глинистої складової [5].

На дифрактограмі романцементу (рис. 4) були зафіксовані наступні мінерали: беліт α' - C_2S ($d/n = 0,2031; 0,2187; 0,261; 0,270; 0,274; 0,288$ нм), монокальцієвий алюмінат CA ($d/n = 0,1807; 0,1905; 0,243$ нм), оксид кальцію CaO ($d/n = 0,1699; 0,240; 0,277$ нм), кальцит $CaCO_3$ ($d/n = 0,1480; 0,1625; 0,304$ нм), кварц β - SiO_2 ($d/n = 0,2129; 0,2280; 0,334$ нм) та аморфна глиниста складова [5]. Головними мінералами у романцементі за даними рентгенограми слід вважати беліт та кальцієвий алюмінат, натомість кількість оксиду кальцію є значно меншою. Відмінність між двома рентгенограмами полягала у різних інтенсивностях даних мінералів на рентгенограмах.

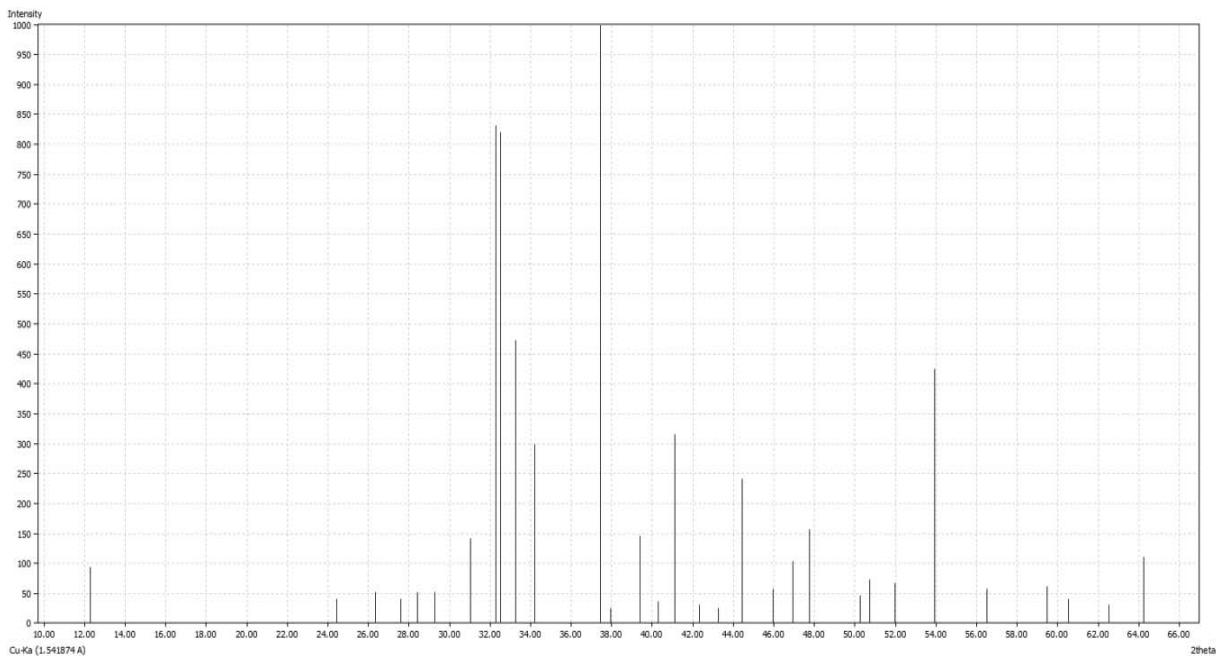


Рисунок 3. Дифрактограма гідралічного вапна, одержаного з мергелистого вапняку за $T=950^{\circ}C$ з ізотермічною витримкою – 5 год.

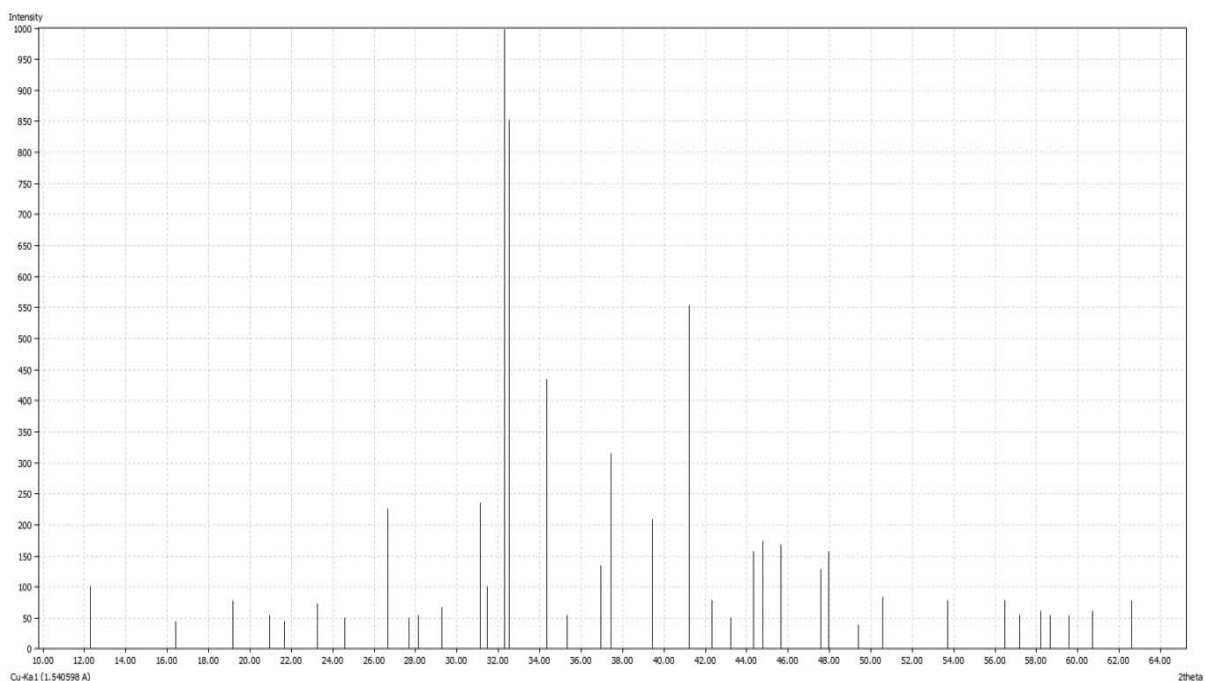


Рисунок 4. Дифрактограма романцементу, одержаного з мергелю за $T=950^{\circ}C$ з ізотермічною витримкою – 5 год.

Дослідження мікроструктури випаленого мергелистого вапняку показало, що структура матеріалу є дрібнозернистою, представлена пластинчастими утвореннями, з крупними конгломератами та дрібними частинками аморфізованих глинистих мінералів.

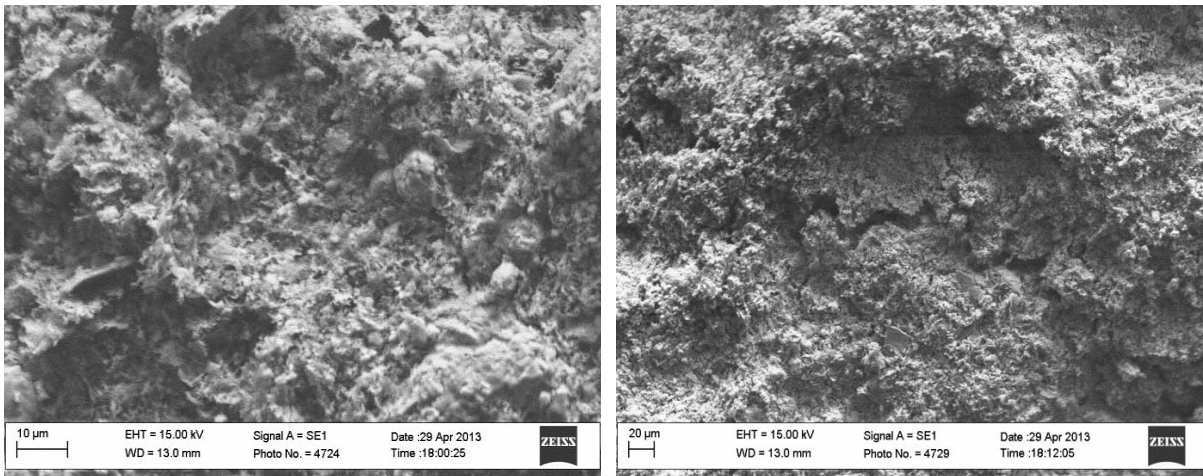


Рисунок 5. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу випаленого мергелистого вапняку за $T=950^{\circ}\text{C}$

Мікроструктура випаленого мергелю є подібною до попередньої, однак тут спостерігається більш рівномірний розподіл крупних конгломератів.

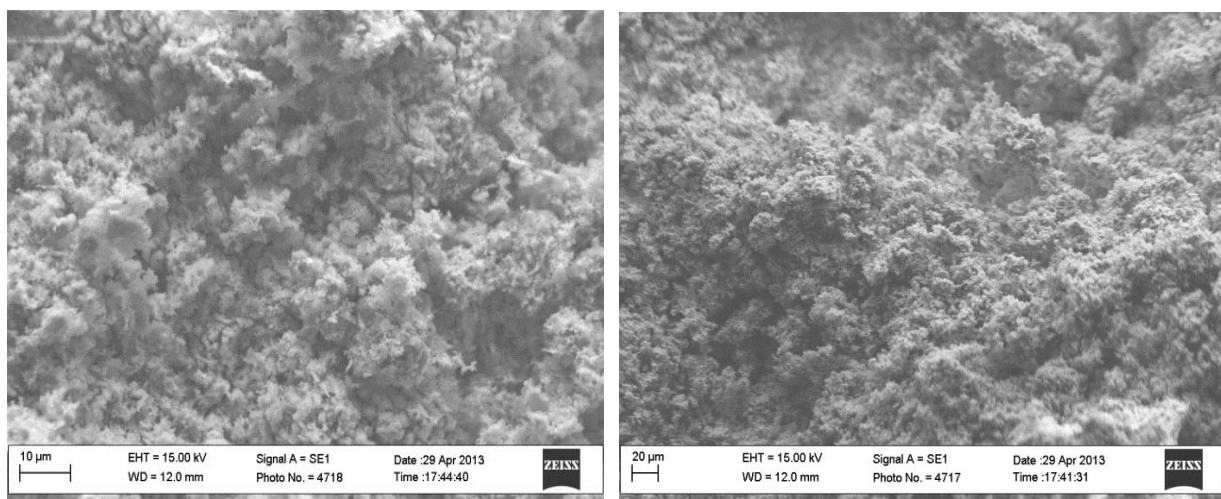


Рисунок 6. Електронно-мікроскопічні фотографії поверхні сколу випаленого мергелю за $T=950^{\circ}\text{C}$

Висновок. На основі одержаних результатів показана можливість використання мергелів та мергелистих вапняків Межигірсько-Дубовецького родовища в якості сировини для виробництва романцементу та гідралічного вапна. Проаналізовано основні фізико-хімічні процеси, що проходять під час випалу сировини та на основі одержаних даних запропоновано оптимальний температурний режим випалу. Досліджено мікроструктуру, мінералогічний та хімічний склад випалених продуктів, що дає змогу в подальшому розробити оптимальний склад дрібнозернистих бетонів для застосування у реставраційних та оздоблювальних роботах.

ЛІТЕРАТУРА

1. The EU-project ROCARE. Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rocare.eu/page/start.html>
2. Hughes DC, Weber J, Kozłowski R. Roman cement for the production of conservation mortars. In: this proceedings, 2010.-13p.
3. Kozłowski R, David Hughes DC Johannes Weber J. Roman cements - key materials of the built heritage of the nineteenth century, 2010. - 28p.
4. Рунова Р.Ф., Дворкін Л.Й., Дворкін О.Л., Носовський Ю.Л. В'яжучі речовини: Підручник. - К.: Основа, 2012. - 448 с.
5. Горшков В.С., Тимашев, Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. — М.: Высшая школа, 1981.- 335 с.
6. Минерально-сырьевая база цементной промышленности УССР. – Харьков: Харьковская комплексная геологоразведочная экспедиция. 1971г. - 191с.
7. Венюа М. Цементы и бетоны в строительстве. Серия: Материалы строительные - бетон, кирпич, керамика. Издательство: Стройиздат., 1980г. - 415с.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ БЕЛИТОВЫХ ЦЕМЕНТОВ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СВОБОДНОГО КАЛЬЦИЯ ОКСИДА

© Богдан Панчук, Ярослав Якимечко, 2013

В работе показана возможность синтеза романцемента и гидравлической извести с мергелей местных месторождений. Приведены основные свойства сырья и некоторые параметры полученных материалов для последующего применения в составах мелкозернистых бетонов в реставрационных и отделочных работах.

Ключевые слова: мергель, мергелистый известняк, романцемент, гидравлическая известь

PECULIARITIES OF BELITE CEMENTS PRODUCTION WITH HIGH CONTENT OF FREE CALCIUM OXIDE

© Bohdan Panchuk, Yaroslav Yakymchko, 2013

In this paper, the possibility of synthesis of roman cement and hydraulic lime from local marl fields is shown. Basic properties of the raw materials and some parameters of obtained materials are presented for their further use in fine concretes during restoration and decorating.

Keywords: marl, marlaceous limestone, roman cement, hydraulic lime