

УДК 666.9 (075.8)

А.П. Паславська, В.П. Сербін, О.В. Булана

ГІДРАТАЦІЙНА АКТИВНІСТЬ СУМІСНО РОЗМЕЛЕНИХ ВАПНЯНО-ВАПНЯКОВИХ СУМІШЕЙ**Вступ**

Характерною ознакою сучасної і наступної промислово-технологічної епохи має стати не надпотужне добувне і високотемпературне енергозатратне технологічне озброєння, а ощадливе природно-ресурсне користування, випуск високоякісної продукції за безвідходними енергоощадливими технологіями, які мають забезпечити сталій екологічно-безпечний розвиток держави.

Відомо, що проблема відходів має не тільки природоохоронний аспект. Як правило, відходи є цінним матеріальним, а врешті, і матеріально-технічним ресурсом, і те, що ці ресурси не використовуються, свідчить про відсталість застосовуваних технологій, неефективність діючого економічного механізму у сфері природо-користування і охорони довкілля, а також про відсутність певних наукових напрацювань.

Другим напрямом енергоощадливого господарювання є раціональне використання промислової продукції, особливо тих матеріалів, виробництво яких потребує високих температур і чималої кількості палива, наприклад вапно, цемент.

Світове споживання вапна має тенденцію до зростання, оскільки, крім традиційних галузей виробництва сталі, кольорових металів, будівельної індустрії, сільського господарства, хімічних та інших виробництв, його все більше використовують для вирішення екологічних проблем, пов'язаних із десульфуризацією газових викидів та з переробкою твердих відходів.

Як показує світова практика, понад 70 % щорічно утворюваних твердих мінеральних відходів можна переводити у вторинний сировинний ресурс або переробляти в активні в'язучі речовини. В активні матеріали тверді відходи переробляють найчастіше механічним диспергуванням, використовуючи різні домішки.

Добрий результат дає поєднання процесів механічного диспергування і змішування – сумісне розмелювання кількох компонентів і домішок, бо при тонкому сумісному розмелю-

ванні можливі механохімічна активація компонентів, їх взаємодія і в результаті – підвищення реакційної здатності суміші [1–3].

Сумісним розмелюванням твердих відходів із грудковим вапном – напівфабрикатом виробництва вапняного в'язучого – можна значно знизити витрати на одержання тонкодисперсних однорідних та активних матеріалів. Зниження витрат пов'язане з тим, що нема необхідності як висушувати тверді вологі відходи, так і гасити вапно. Негашене вапно при сумісному подрібненні відбирає адсорбовану вологу, загашуючись при цьому і виділяючи значну кількість хімічної енергії. Слід зауважити, що розмелюваність самого негашеного вапна без мінеральних домішок ускладнюється через агрегування і налипання його подрібнених частинок на стінки та інші частини млина, чого не спостерігається при правильному поєднанні компонентів для сумісного з вапном помелу.

Постановка задачі

Метою даного дослідження є вивчення взаємодії вапняку з вапном у процесі розмелювання, визначення основних чинників, які впливають на сумісне розмелювання компонентів, а також вивчення впливу цих чинників на гідратаційну активність вапняно-вапнякових сумішей.

Об'єкти і методи дослідження

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

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

У дослідженнях використовувалось грудкове вапно активністю 78,8 % (серія 1) і активністю 69,7 % (серія 2). В обох серіях використовувались вапно кальцієве, яке швидко гаситься, і вапняк, складений кальцитом (рис. 1, крива 1).

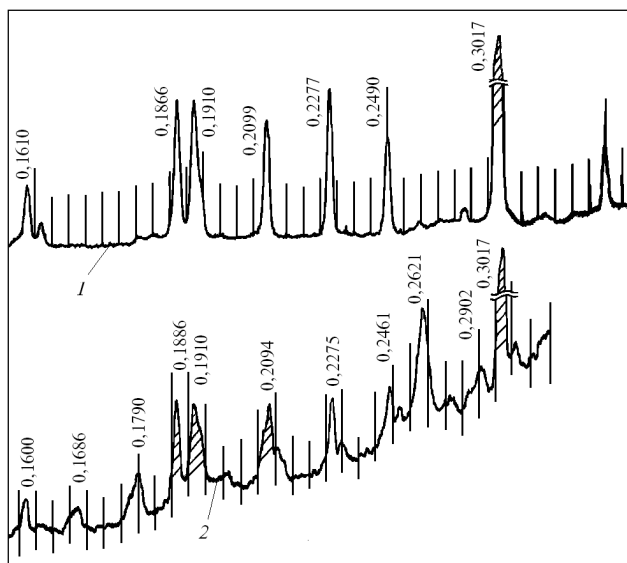


Рис 1. Рентгенограми вапняку (1) і суміші (2)

Консистенція формувального тіста (нормальна густина) визначалась за Суттардом, строки тузавіння — приладом Віка (ДСТУ Б В.2.7-82-99). Для визначення змін об'єму і міцності на стискання формувались кубики $1,41 \times 1,41 \times 1,41$ см, які тверднули на повітрі при кімнатній температурі протягом двох годин у формі і двадцяти чотирьох годин — без форми.

Експериментальна частина

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, й на режим розмелювання. Якщо вологість вапняку така, що забезпечує не часткове, а повне гасіння активної частини вапна, то суміш, налипаючи на кулі і стінки млина, не мелеться (це — суміш 4 (серія 1) і суміш 2 (серія 2)).

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

Третім чинником, що впливає на тонкість 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 гідрравлічну активність, мають короткі строки тузавіння і утворюють досить міцні тверді структури, що не властиво окремо ні вапняку, ні вапну. Міцність затверділих зразків тим більша, чим тонше розмелена суміш (таблиця).

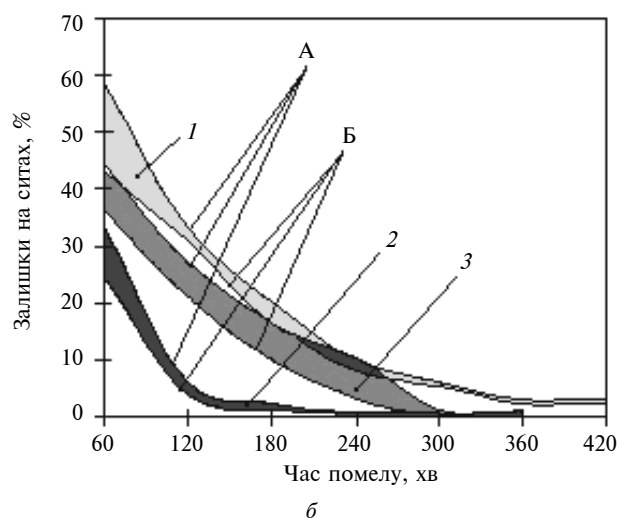
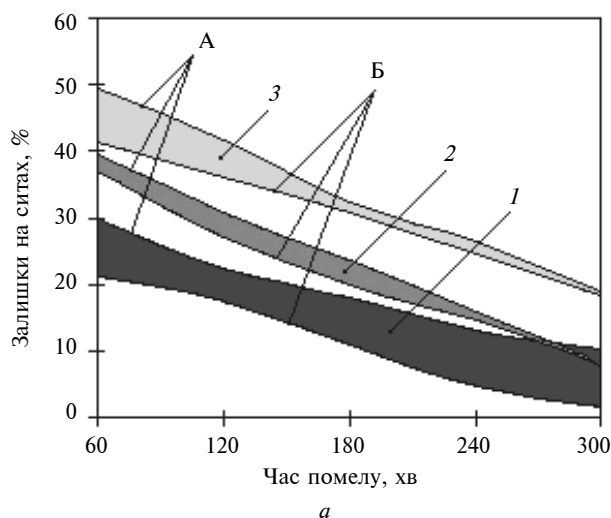


Рис. 2. Залишки на ситі 02 (криві А) і 008 (криві Б) при розмелюванні сумішей: а — серія 1; б — серія 2. Склад сумішей наведено в таблиці

Таблиця. В'язучі властивості вапняно-вапнякових сумішей

Серія	№ суміші	Склад суміші			Нормальна густота, %	Строки тужавіння, хв		Міцність на стиск, МПа
		CaCO ₃ :CaO	Вологість вапняку, %	Погашеність CaO, %		Початок	Кінець	
1	1	1,45:1	6,53	36	16	20,5	23	1,5
	2	1,27:1	20,9	82	16	16,1	18,5	1,5
	3	2,8:1	6,8	55	16	15,0	17,3	1,5
	4	2,26:1	23,54	100	Налипання			
2	1	1,87:1	0	0	30	8	10,5	2,3
	2	1,54:1	20,7	100	Налипання			
	3	1,87:1	9,4	50	24	10,5	14	2,6
	4	1,63:1	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 (Ca(OH)₂) вапна. Натомість, у суміші, крім кальциту ($d/n = 0,3017; 0,2481; 0,2094; 0,1910; 0,1856; 0,1600; 0,1438$ нм), який був у вихідному вапняку, фіксуються нові кристалічні фази: μ -ваттеріт ($d/n = 0,29029; 0,2275; 0,1790$ нм) і CaCO₃ – арагоніт ($d/n = 0,2621; 0,2309; 0,1686$ нм). Високий рівень фону свідчить про наявність рентгеноаморфних фаз (див. рис. 1, крива 2). Звідси випливає, що за умов, створених у млині, монотропний поліморфний перехід арагоніту 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 [4] і підвищують хімічну активність дисперсій. Відмінність в'язучих властивостей утворених розмелюванням сумішей (таблиця) при ідентичному складі їх кристалічних фаз і однакової дисперсності можна пояснити наявністю рентгеноаморфних сполук.

Зараз із розвитком виробництва сухих сумішей сформувався стійкий попит на карбонатну муку – компонент гіпсових оздоблювальних матеріалів [3, 5]. У зв'язку з цим заслуговує на особливу увагу встановлений нами факт, що в композиціях з гіпсом-півгідратом добавка вапняно-вапнякової активної суміші підвищує міцність гіпсового каменя в два з половиною – три рази без уповільнення термінів тужавіння.

Висновки

Сумісна розмелюваність вологого вапняку і вапна істотно залежить від співвідношення CaCO₃:CaO:H₂O. У процесі сумісного розмелювання утворюється суміш, в складі якої, крім початково наявного стабільного кальциту, ідентифіковані й новоутворені метастабільні форми CaCO₃ (μ -ваттеріт, арагоніт) і відсутні кристалічні CaO і Ca(OH)₂, але є рентгеноаморфні сполуки. Суміш має короткі терміни тужавіння, а розмелена до залишку на ситі 008 $\leq 1\%$ при співвідношенні CaCO₃:CaO=1,63 і погашеності 75 % CaO твердне з утворенням каменя міцністю 4,6 МПа.

Короткі терміни тужавіння і гідратаційна активність суміші вказують на відмінність її властивостей від властивостей як вапняку (він не твердне), так і вапна (воно не має регульованих строків тужавіння). Встановлено доцільність використання вапняно-вапнякових дисперсій у складі в'язучих композицій, а властивості цих композицій будуть предметом подальших наших досліджень.

Виконане дослідження націлене на вдосконалення технологій будівельних матеріалів, розширення асортименту в'язучих та композиційних матеріалів і пропонується не тільки для обговорення науковій спільноті, а і сучасному бізнесу для оцінювання і аналізу щодо зниження вартості будматеріалів, структурної перебудови їх виробництв.

А.П. Паславская, В.П. Сербин, О.В. Буланая

ГИДРАТАЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ СОВМЕСТНО
РАЗМЕЛЕННЫХ ИЗВЕСТКОВО-ИЗВЕСТНЯКОВЫХ
СМЕСЕЙ

Определены основные факторы, оказывающие влияние на совместную размалываемость влажного известняка и извести, исследованы гидратационная активность и состав известково-известняковых смесей.

A.P. Paslavskaya, V.P. Serbin, O.V. Bulana

THE GRINDABILITY AND HYDRATION ACTIVITY
OF LIME-LIMESTONE MIXTURES

In this paper, we consider the main factors of influence of humid limestone and lime on combined grindability. Furthermore, we study the hydration activity and lime-limestone mixture composition.

1. *Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А.* Вяжущие материалы. — К.: Вища шк., 1985. — 438 с.
2. *Бутт Ю.М., Сычов М.М., Тимашев В.В.* Химическая технология вяжущих материалов. — М.: Высш. шк., 1980. — 438 с.
3. *Карапузов Е.К., Герольд Х., Толмачев Н.Г.* Сухие строительные смеси. — К.: Техника, 2000. — 230 с.
4. *Горшков В.С., Савельев В.Г., Федоров Н.Ф.* Физическая химия силикатов и других тугоплавких соединений. — М.: Высш. шк., 1988. — 400 с.
5. *ГОСТ 14050–93.* Мука известняковая (доломитовая). Технические условия.

Рекомендована Радою
хіміко-технологічного факультету
НТУУ "КПІ"

Надійшла до редакції
13 червня 2008 року