

*Посвящается светлой памяти известного
технолога и эрудита в области цемента,
инженера Сергея Дмитриевича Макашева,
первым привлёкшего ещё в 60-е годы внимание
авторов к этой проблеме как подлинно
глобальной, а не только технологической*

ЦЕМЕНТНАЯ ПРОМЫШЛЕННОСТЬ И ЭКОЛОГИЯ

Б. Э. Юдович, А.М.Дмитриев, Ю. А. Лямин, к.т.н., С. А. Зубехин, инженер
АООТ ``НИИЦемент``, г.Москва

Реферат *Рассмотрены глобальные проблемы взаимосвязей цементной промышленности с эволюционирующей окружающей средой с учётом загрязняющих факторов и экологических резервов общества, формируемых цементным производством.*

Summary *The article describes global problems of intercommunications between cement sector and evolving environment taking into account polluting factors and ecological reserves of the society forming by cement industry.*

I. Введение¹.

Глобальная роль цементной промышленности обусловлена *портландцементом*, который в обозримом будущем останется основным строительным материалом для планет земного типа, так как содержит главные элементы литосферы Земли - О, Si, Al, Fe, Ca, составляющие 92,6% её массы [1]. Для сравнения: *полимерные связующие с углеводородной основой* имеют в 400 раз меньшую сырьевую базу: масса углерода в литосфере 0,1%, вместе с водородом - 0,25%, поэтому они могут быть в основном модификаторами. При этом главные элементы портландцемента, за исключением Al, имеют чётные номера в периодической системе, что согласно закону А.Е.Ферсмана [2] характеризует их как образующие концентрированные месторождения, что облегчает к ним доступ. С другой стороны, запасы кальция в форме карбонатов невелики: их оценка для океанов - $3,3 \cdot 10^{13}$ т в пересчёте на углерод [3]. Поскольку океаны занимают 67% поверхности Земли, пересчёт в форму карбоната кальция и на всю площадь поверхности литосферы даёт оценку для суммарных запасов этого минерала $4,1 \cdot 10^{14}$ т (включая толщу литосферы с расчётной глубиной до 7 км, хотя карбонаты приурочены в основном к поверхностному слою до 1 км). Выпуск портландцемента в мире, составляющий по прогнозам в 1997 г. примерно 1,3 млрд.т, соответствует использованию примерно 2,3 млрд.т сырья, из них силикатного компонента - в основном продуктов

¹Данная работа первоначально представлена в устной форме и в виде тезисов на Международный научно-технический семинар ``Инженерные и экологические проблемы безопасности в строительстве`` (Москва, Московский государственный строительный университет, 18 - 21 марта 1997 г.), а затем в виде тезисов - на Международную конференцию ``Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений`` (XIV-е научные чтения. Белгород, Белгородская государственная технологическая академия строительных материалов, 6 - 9 октября 1997 г.). Авторы признательны сотруднику Академии медицинских наук РФ, д.мед.н., проф. Ю.Д.Губернскому за интерес к работе и сотруднику Института глобального климата и экологии АН РФ, д.х.н., проф. А.Г.Юровицкому за ценные советы.

физического выветривания и гидролиза 0,7 млрд.т, в том числе 0,1 млрд.т песков и песчаников и 0,6 млрд. т глин и сланцев, и около 1,6 млрд.т карбоната кальция. Следовательно, при нынешнем объеме производства портландцемента суммарных запасов карбонатного сырья хватило бы на $4,1 \cdot 10^{14} : 1,6 \cdot 10^9 \approx 260000$ лет. Считая, что из этих запасов доступны продуктивные толщи на суше при глубине залегания не более 70 м, получаем, что только 2,1% запасов можно реально использовать. Тогда время истощения ресурсов карбоната кальция - $260000 \cdot 0,021 = 5460$ лет. Этот срок будет дополнительно сокращён прогнозируемым ростом выпуска портландцемента в мире - пока примерно в 5 раз в течение ближайших 50 лет [4]. Главная из причин этого - *вторая урбанизация* (массовое строительство коттеджей вдали от городов), начавшаяся в США в конце 80-х годов, в Германии - в середине 90-х, ожидающаяся в других развитых странах с середины первого, а в России - с середины второго десятилетия XXI века (близ Москвы она уже апробируется). Вторая урбанизация, согласно расчётам, требует около 1,3 т цемента/чел.год против нынешнего среднего душевого потребления цемента в мире 0,25 т/чел.год. Частное $1,3/0,25 = 5,2$ и служит основанием для указанного прогноза. Дополнительная, независимая причина - строительство *дамб для защиты приморских городов* от затопления [4]. Дамбы нужны к началу плавления полярных льдов, связанного с обсуждаемым ниже долговременным потеплением климата. Учитывая, что сроки строительства дамб - 50-100 лет, следует заранее повышать установленные мощности цементной промышленности. Недаром уже сейчас подчёркивают, что пользу из проблемы дамб первой извлечёт именно цементная промышленность [4]. Полагая в этой связи, что объем производства портландцемента в течение следующих двух веков стабилизируется на уровне в 10 раз выше существующего, можно заключить, что срок истощения запасов поверхностного карбонатного сырья - около 550 лет. В действительности он будет примерно вдвое больше в связи с грядущими ограничениями выбросов CO₂ в атмосферу, что приведет к примерно двукратному сокращению удельного расхода клинкера и соответственно карбонатного сырья на 1 т цемента (см.ниже). Что касается силикатных компонентов цементной сырьевой смеси, то их запасы, хотя и не безграничны, но не лимитируют сроков существования цементной промышленности. Таким образом, специалисты, посвятившие свою жизнь современным вяжущим веществам, могут быть совершенно уверены, что результаты их трудов будут востребованы человечеством в течение по крайней мере всего третьего тысячелетия н.э.

II. Эволюция климата и цементная промышленность

Проблема климата Земли и соответственно вопрос о потребности в цементе в будущем тесно связаны с экологическим равновесием между двумя основными влияющими на климат факторами - концентрациями CO₂ и аэрозолей в атмосфере. Объективные данные в пользу упомянутого потепления климата имеются: наблюдается, например, дрейф срока установления снежного покрова вблизи Москвы в течение последних 700 лет на месяц - с 14 октября в XII - XIV веках [5] до 14 ноября в XX веке [6]. В Сибири зафиксировано за последние 100 лет повышение среднегодовой температуры на 1,5°C, сопровождаемое опусканием вглубь грунта слоя вечной мерзлоты. Первым многовековое потепление объяснил ростом концентрации CO₂ в атмосфере ещё Дж.Тиндаль (Англия, 1861 г.). Согласно расчётам, при скорости увеличения [CO₂] (ниже величины концентраций также обозначены квадратными скобками) в атмосфере в среднем на 0,01%/50 лет скорость потепления составляет $\approx 0,4^\circ\text{C} / (15-30 \text{ лет})$ [7]. Упомянутый рост [CO₂] действительно наблюдается, что следует, например, из анализа состава воздуха на Южном полюсе [8]. Однако, есть данные и о похолодании во многих регионах Земли, примерно на 0,2°C/(25-30 лет) с начала 80-х годов XIX века, что связывают с поглощающими солнечное излучение аэрозолями в тропосфере и стратосфере [9]. При этом над океанами (а также малолюдными просторами материков - Антарктидой, Сибирью) концентрация тропосферных и стратосферных аэрозолей в среднем соответственно в 100 и в 2 раза меньше, чем над промышленными регионами континентов. В результате полярные шапки и океаны прогреваются лучше промышленных регионов. Поскольку успехи газоочистки способны в

ближайшие десятилетия снизить концентрацию аэрозолей над континентами (см. ниже), соответствующий рост инсоляции может привести к началу таяния полярных льдов.

Представляет практический интерес вопрос о том, каков вклад цементной промышленности в глобальный рост концентраций углекислоты и аэрозолей в атмосфере. Наблюдаемый прирост $[\text{CO}_2]$, обычно связываемый с техногенной углекислотой [10], в действительности обусловлен и другими факторами. В самом деле, в 1960 г. из 0,03% CO_2 в атмосфере лишь 14% составила техногенная углекислота [11], в том числе около 0,8% техногенной углекислоты, или примерно 1/890 общего количества углекислоты в атмосфере образовалось в результате декарбонизации цементного сырья. Это нетрудно рассчитать, зная общую массу атмосферы Земли (примерно $5 \cdot 10^{15}$ т [12]) и выпуск в то время около 0,5 млрд. т цемента в год. Соответствующие данные по общей, техногенной и ``цементной`` углекислоте для 1990 - 1996 гг.: 0,04; 16 [12] и 1,8%, или последней примерно 1/347 общего количества CO_2 в атмосфере. Даже учитывая, что углекислота накапливается в тропосфере и средний срок её связывания океанами и биосферой составляет примерно 2 года [8], и соответственно удваивая приведенные величины, получаем, что ``вклад`` цементной промышленности как в техногенную углекислоту (около 1,6%), так и в общую углекислоту в атмосфере (в пересчёте на CO_2) - около 1/174 - относительно мал. Таким образом, хотя динамика в 1960 - 1990 гг. неблагоприятна, тревожиться нет оснований. К тому же скорость связывания CO_2 океаном и биосферой сохранит равновесие и при в среднем в 5 раз большем выходе CO_2 , чем в настоящее время [13], и лишь его прирост на 1-2 порядка означал бы рост $[\text{CO}_2]$ до 1-1,7 об.% - как в каменноугольном периоде, с соответствующим парниковым эффектом [14] и повышением содержания кислорода в атмосфере, связанным с понижением его растворимости в воде повышенной температуры, особенно в океанской, где хлор-ион дополнительно на 20-40% снижает растворимость кислорода [15].

Что касается аэрозолей, то приведенный баланс пыли над поверхностью Земли (таблица 1), взятый из работы [16], не соответствует климатическому равновесию, учитывая упомянутое выше похолодание, идущее в настоящее время. Из приведенных данных следует, что антропогенная эмиссия аэрозолей составляет от 5 до 45% общей их эмиссии, в среднем - 25%. В контексте изложенного можно предположить, что снижение содержания пыли на 25% может вернуть климатическое равновесие, что приведёт к задействию зависимости климата от концентрации углекислоты в атмосфере. Мировой уровень пылевых выбросов цементной промышленности можно принять равным в среднем 0,1% массы выпуска цемента, - он составляет в 1997 г. примерно 1,3 Мт пыли, или (сравните в данными из таблицы 1) всего 0,3 - 0,7% общей суммы антропогенных пылевых выбросов, но, однако, от 1,2 до 13% непосредственной мировой антропогенной эмиссии твёрдых частиц. С учетом перспективы роста выпуска цемента требуются серьёзные меры по ограничению пылевых выбросов нашей отрасли. При этом приходится учитывать, что дальнейшее повышение концентрации пыли в атмосфере всего на 40% при росте стратосферной составляющей в 5-10 раз может привести к падению солнечной радиации на 20%. Это следует из работы [7]. Уменьшение потребления CO_2 биосферой при этом на 30% и похолодание со скоростью $0,2^\circ\text{C}/(5-10 \text{ лет})$ привело бы за 20-50 лет к $[\text{CO}_2] \approx 1\%$, но, в отличие от каменноугольного периода, с перспективой снижения содержания кислорода в атмосфере. Возможно, в этой связи пришлось бы ограничить сжигание углеродного (С-) топлива (и это - при похолодании) и постараться снизить теплопроводность ограждающих конструкций зданий и сооружений на порядок (а не $\approx$ в 2 раза, как принято в новой редакции соответствующей главы Строительных Норм и Правил - СНиП РФ, 1996 г.), чтобы ограничить сжигание С-топлива для нужд отопления жилья (расход С-топлива на эти цели составляет в текущем году более 30% общего расхода топлива в России).

Таким образом, ясно, что при стихийном развитии экологической ситуации на Земле противоположно влияющие факторы [пыль] - $[\text{CO}_2]$ могут усиливать климатическое неравновесие и подлежат согласованному ``антропогенному`` ограничению и снижению. Влияние внешних, т.е. космических факторов, практически на ближайшие 3 - 5 тыс. лет

исключается². В статье не принимается во внимание также концепция ``ядерной зимы`` в результате атомной войны, поскольку ``цементная промышленность и строительство являются антиподами войн`` (эта глубокая мысль была высказана в беседе с двумя из авторов статьи выдающимся американским учёным Ст. Брунауэром на VI Международном конгрессе по химии цемента в Москве в 1974 г.). Приведенные данные свидетельствуют, что каждая отрасль промышленности, в том числе цементная, может внести свой вклад в поддержание динамического равновесия экологической ситуации на Земле.

III. Энергетические ресурсы и цементная промышленность

Природные запасы С-топлива и мировые запасы энергии в ископаемых горючих материалах по данным [18] представлены в таблице 2. Из приведенных данных следует, что использование мировой цементной промышленностью преимущественно угля в качестве технологического топлива полностью оправдано, тем более учитывая, что наша отрасль относится к тем немногим, где зола немедленно и почти на 100% (исключая унос с отходящими газами) утилизируется. Однако, ``важны не суммарные запасы, а те из них, которые доступны для эксплуатации`` (Дж.О.М.Бокрис, Австралия, 1976), и это высказывание для угля означает не только перспективу роста его стоимости во времени, но и невозможность быстрого увеличения уровня добычи при опережающем спросе. Именно последним, а не волонтаристским решением объясняется тот факт, что для быстрого увеличения объёма выпуска цемента в СССР в 50-70-е годы в основном путём строительства печей на существующих предприятиях цементную промышленность пришлось переводить преимущественно на беззольное топливо, что ускорило твердение цемента и примерно на

²В принципе такое влияние возможно, так как наблюдалось в геологической истории. Но это не обсуждавшееся ещё Лапласом попадание Земли в полосу космической пыли (оно экспериментально не подтверждено, да и ныне в стратосферной пыли не более 5% имеет космическое происхождение), а полностью экспериментально доказанное столкновение Земли с астероидом в конце мелового периода (см., например, [17]), вызвавшее, наряду с непосредственным запылением атмосферы, ряд сильнейших вулканических извержений и установившее ``аэрозольную зиму`` на многие тысячелетия. Астрономы в настоящее время практически исключают подобные столкновения в течение ближайших 3 - 5 тыс. лет. Упомянем гипотезу Миланковича (ок. 1975 г.): колебания наклона оси Земли к плоскости орбиты способны к периодическим экстремумам раз в 100, 50 и 20 тыс. лет. При случайном сложении раз примерно в 0,3 - 1 млн. лет отклонения оси могут достигать максимума - 2° на целых полгода, что соответствует примерно $\pm 1,0\%$ инсоляции для одного из полушарий и $\pm 0,5\%$ для другого (отсюда дрейфы магнитных полюсов). Снижение же инсоляции на 1,6% (хотя называют и на порядок большие требуемые значения) и среднегодовой температуры в Северном полушарии на 1,3°C могут вызвать катастрофическое оледенение [8]. По данным немецкого журнала ``Peter Mozer Interessant Magazine`` (1997, NN 6,7), американские геологи подтвердили с помощью изотопного метода за последние 5000 лет наличие экстремумов среднегодовых температур в низких широтах в Новом Свете именно с периодичностью по Миланковичу (в том числе до $\pm 2^\circ\text{C}$ через каждые 100 тыс. лет). Совпадение температурного минимума по Миланковичу с крупным выбросом аэрозолей вполне могло быть ``спусковым крючком`` для последнего Ледникового периода. По мнению упомянутых геологов, примерно 15 лет назад начался очередной 20-тысячелетний период роста температур в Северном полушарии. Однако, измерения в 1-2 точках недостаточны. Уместно отметить, что в теориях ``парникового эффекта`` под влиянием CO₂ в атмосфере не учитывались, помимо этих периодических ``крупномасштабных колебаний``, также роль облачности и роль океанских течений, переносящих от экватора к полюсам около 1/5 общей тепловой энергии [7]. Аэрозоли и пониженная [CO₂] в атмосфере на экваторе в виду большей растворимости CO₂ в более теплой воде океанов и большей активности биосферы приводят к относительному усилению здесь облачности, в результате уменьшается перенос тепла от экватора к полюсам, там растут относительная влажность атмосферы и полярные шапки, в итоге влияние прироста [CO₂] на температуру становится отрицательным, т.е. рост [CO₂] вызывает - с учётом широтного перераспределения тепла - похолодание (чл.-корр. АН РФ А.П.Капица, лекция в отделении ``Ростест-Москва`` Российского института стандартов, 3 ноября 1997 г.). При этом, согласно [7], в средних широтах может продолжаться потепление. Как бы то ни было, очевиден рост неравновесности атмосферы при одновременном увеличении в ней концентрации CO₂ и аэрозолей, поэтому вполне ясно, что для предотвращения ураганных ветров и сохранения постоянства среды необходимо ограничение влияния обоих указанных факторов, насколько это окажется в силах мирового сообщества, а при резких формах похолодания, придётся, несмотря на колоссальные капитальные затраты, пойти и на ликвидацию (тут этот термин приложен буквально) по крайней мере одной из полярных шапок Земли (Арктической), в чём, видимо, примет участие цементная промышленность (см. ниже).

марку (или на класс по прочности) повысило качество продукции [19]. Последнее помогло становлению промышленности сборного железобетона в стране, но привело и к утрате на уровне заводских специалистов-цементников искусства составления угольных смесей. В результате в России на угле обжигают лишь $\approx 15\%$ массы клинкера (в мире $\approx 75\%$). На большинстве, особенно приморских цементных заводов за рубежом угольные смеси составляют из 5-6 видов угля от минимум 3-4 поставщиков, у нас - из двух видов от двух поставщиков. В отходящих газах при угольном топливе больше оксидов серы, чем в среднем при использовании беззольного топлива. Это следует иметь в виду при оценке стоимости газоочистки для обеспечения жестких нормативов по сернистым выбросам.

Ответ на вопрос будущего - на какие сроки хватит запасов традиционных видов топлива (угля, природного газа, мазута) для цементной промышленности - по понятным причинам не может быть получен расчётным путем, как для сырьевой базы. Перспектива продолжения использования традиционных видов топлива зависит от роста мирового использования (в других отраслях) ядерного топлива, солнечных батарей, энергии ветров и приливов, а также применения в нашей отрасли: а) горючих отходов других отраслей в качестве замены части традиционного топлива; б) минерализаторов; в) других технологических приёмов экономии топливно-энергетических ресурсов; г) новых технических решений в области обжигового и помольного оборудования. По этим вопросам имеется ряд обзоров, поэтому они не рассматриваются здесь. В будущем ожидают введения квот на использование традиционных видов топлива для различных отраслей промышленности. Отсрочка периода квот возможна при освоении метода подземных атомных взрывов для доступа к глубоко залегающим угольным месторождениям при доказательстве безопасности применения взрывов и добытого при этом угля. В России этот метод испытан более 20 лет назад, но есть препятствия на пути внедрения. Вывод: альтернативные виды топлива представляют интерес. *Газ от подземной газификации угля* не перспективен для цементной промышленности, так как сам уголь, в том числе бурый, по которому накоплен опыт в восточной Германии и под Москвой, применяется весьма эффективно. *Метанол* из водорода, получаемого электролизом воды, разложением растительных тканей и при ядерном синтезе, сгорает быстрее природного газа и тем более - мазута, у него малосветящийся короткий факел. Его использование в смеси с природным газом совместимо с существующим оборудованием. Самостоятельное же применение потребует реконструкции не только горелок, но и, вероятно, модификации вращающихся печей, однако в принципе оно, видимо, возможно. Уже разработан способ получения метанола из CO_2 атмосферы и воды. Когда продукт этого способа станет дешевле метанола из водорода, рост $[\text{CO}_2]$ в атмосфере перестанет угрожать цивилизации [20]. *Водород*, который ещё Жюль Верн считал топливом будущего, пока очень дорог, транспортируем и накапливаем лишь в ожиженном состоянии и взрывоопасен, но эти недостатки в принципе устранимы (в том смысле, что возможность их устранения не противоречит фундаментальным законам физики и химии), после чего его применение в принципе возможно при тех же условиях, что и метанола. *Электрический* или *радиационный обогрев* как источники энергии не раз в опытных и пилотных условиях опробованы при обжиге клинкера, но пока, видимо, не создано рационального промышленного устройства, способного конкурировать с вращающейся печью по удельным энергозатратам. Но это заключение станет не столь категоричным, если учесть, что единственные составляющие отходящих газов в этом случае - водяной пар и углекислый газ, нет ни оксидов серы, ни азота, ни тем более отравляющих газов. Эти экологические преимущества могут вскоре стать решающими для конкурентоспособности. Перспективными представляются также способы обжига клинкера, связанные с *совмещенными производствами*, где вид топлива обусловлен основной продукцией. Эффект экономии топлива при этом виден на примере совмещения обжига клинкера с производством серной кислоты. Совмещенное производство, обусловленное спецификой региональных промышленных комплексов, в будущем может стать региональным правилом. Итак, энергетические ограничения, если к ним заранее готовиться, не препятствуют жизнеспособности цементного сектора.

IV. Цементная промышленность как система факторов загрязнения среды и пути элиминации их действия

Цементную промышленность как систему факторов загрязнения среды и их элиминацию рассмотрим по типам и группам нарушающих среду факторов.

Тип I - выбросы твёрдых частиц.

Группа I.1 - пыль. По традиции эмиссия пыли считается основным загрязняющим фактором в воздействии цементной промышленности на окружающую среду. В России из 54 цемзаводов 47 расположены вне жилых городских районов (исключая - Белгородский, Новороссийские, Вольские, Подольский). Динамика снижения пылеуноса значительна - из эксплуатации выведены линии без фильтров на печах и мельницах [21]. С 60-х годов распространились индивидуальные средства защиты (лепестки, респираторы), поэтому доля больных силикозом среди цементников снизилась до 0,1%. Безвозвратный пылеунос из печей и мельниц составляет ≈ 1 и 0,5% продукции, т.е. 420 тыс.т в 1997 г. (это всего в 9 раз больше промышленных выбросов в одной Москве - 45 тыс.т/год [22]). Пылевые шлейфы из печных труб и пылевые выхлопы мельниц в странах СНГ по общему мнению технологов - результат премирования проектировщиков за экономию стоимости проектов и мощности фильтров. Как показывает опыт 90-х годов, в частности, Белгородского цемзавода, рост последней на 30-50% достаточен для снижения пылевыбросов на порядок. Технически осуществимы и за рубежом достигнуты прозрачные выбросы [23], соответствующие пылеуносу примерно 0,1%, а в природоохранных зонах - ещё на порядок ниже.

Следует отметить, что методика оценки пылеуноса из печей и мельниц путем отбора через трубки диаметром 10 - 20 мм проб газов и воздуха и определения в них массы пыли, принятая в странах СНГ с 30-х годов, является не вполне удовлетворительной. Причина - турбулентные вихри в местах отбора, диаметр которых - $1/3 - 1/2$ поперечника тракта, составляющего для печей 1,5 - 3 м, для мельниц 0,5 - 1,5 м. В элементарных струях вихрей концентрация пыли изменяется на 1 - 1,5 порядка величины [24]. Наталкиваясь на трубку для отбора пробы, струи с максимальной концентрацией пыли, характеризующиеся максимальной эффективной вязкостью, огибают вход в трубку или разрушаются, не попадая в неё. Там оказываются части струй минимальной вязкости и пылевой концентрации. В результате подобные замеры, вероятно, примерно в 10 раз занижают среднюю концентрацию пыли. Поэтому с начала 60-х годов в развитых странах данная методика заменена приравниванием визуально или по току фотоэлемента значений максимальной оптической плотности пылевого шлейфа к оптической плотности клеток разной черноты в стандартной прозрачной таблице. Оптическая плотность линейно связана с объёмной концентрацией пыли в выбросе с учётом поправок. Эта методика тоже не свободна от допущений, но ошибка явно меньше десятикратной, а суть дела налицо - в местных санитарных нормах установлена не концентрация пыли, а соответствие плотности пылевого факела номеру ячейки стандартной таблицы [23], устанавливаемому с учётом региона (природоохранного или нет) и ситуации на цементном заводе. Проверяющая инстанция требует прогресса в пылеулавливании, являющегося наглядным. Если фильтры не справляются, это демонстрируется заводскому персоналу без трудоёмких мероприятий. При этом считают, что на печных линиях срок службы электрофильтров ≤ 20 лет, а рукавных стеклофильтров с лучшей очисткой ≤ 10 лет (в России не используются) из-за коррозии влажными сернистыми газами, особенно при отсутствии машинного слежения за режимом обжига. Чтобы избежать перспективы стать к середине XXI века основным источником мировой эмиссии твёрдых частиц в атмосферу и связанной с этим жесткой реакции экологов, а затем властей, необходимо заранее поощрять перспективные работы по повышению эффективности пылеочистки, в частности, по принципиальному совершенствованию электрофильтров [25] и рукавных фильтров.

Группа I.2 - вредные примеси в выбросах твердых частицах. Эти примеси совпадают с наблюдаемыми в цементе. Разница - только в концентрациях. Поэтому для экономии места они рассматриваются ниже как вредные примеси в цементе.

Тип II - газовые выбросы.

Группа II.1 - углекислый газ от декарбонизации CaCO_3 при обжиге клинкера. Как упоминалось, могут потребоваться одновременные ограничения выбросов CO_2 и сжигания С-топлива. Японские исследователи полагают [26], что государственные ограничения выбросов углекислоты промышленными предприятиями будут введены не позднее, чем через 30 лет. Моноксид углерода (СО) в печных выбросах цементных заводов эпизодичен, поэтому далее не рассматривается.. Основные пути элиминирования выбросов CO_2 заключаются в следующем.

А. Уменьшение доли клинкера в готовой продукции путем развития производства *малоклинкерных композитных цементов* - цементов низкой водопотребности (ЦНВ) [27], тонкомолотых многокомпонентных цементов (ТМЦ) [28], пуццолановых цементов нового типа [29] и др. Равноценные чистоклинкерному цементу по своим свойствам, они содержат до 50% минеральных добавок и снижают удельные пылевые и газовые выбросы из печей пропорционально снижению доли клинкера, т.е. до 2 раз. Этот путь, сопровождаемый и экономией топлива на 1 т цемента, вполне реален, но полнота его осуществления зависит от активной работы с потребителями. Учитывая известный консерватизм строительной практики, потребуется 10-20 лет для того, чтобы потребители, применяя новые цементы, перестали опасаться за будущее построенных объектов, а затем ещё столько же времени для введения этих материалов в ``палитру`` архитекторов. Поэтому работы по внедрению этих цементов в строительство необходимо начинать немедленно и проводить неуклонно.

Б. *Мокрая очистка от CO_2* отходящих печных газов [23]. В настоящее время её суммарный продукт - карбонатно-сульфатный щелочной шлам - не имеет разработанных областей применения, а выделение из него твёрдой части, возврат её в цементное сырьё, фракционная кристаллизация из фильтрата соды, поташа, сульфатов натрия и калия и очистка оставшегося раствора до возможности использования в обороте по стоимости осуществления сопоставимы с технологической линией цементного производства, породившей эти отходы. При этом, согласно накопленному зарубежному опыту, качество продуктов уступает соответствующей продукции химической промышленности. Возможное использование упомянутого шлама в целом совместно с обезвоживающими химическими добавками - для возбуждения пассивных шлаков цветной металлургии, сталелитейных и др., а также инактивных (в сочетании с кальциевыми цементами) природных горных пород до уровня пуццолан с получением аналогов шлакощелочных вяжущих, - требует проверки как перспективное дополнение кальциевых цементов. Щелочные цементы этого типа могут быть более стойкими в морской воде и жаростойкими по сравнению с портландцементом и его разновидностями, но на пути их выпуска возникает ряд экономических трудностей. Для их преодоления возможно совмещение этого пути со спекательным обогащением руд некоторых редких элементов путём их введения в цементные сырьевые смеси, обжига в клинкерообжигательных печах и выделения этих элементов в основном с пылью, без вовлечения в клинкер. При этом пустая порода утилизируется в составе цементного сырья, а удельные теплотраты на обжиг клинкера практически не возрастают, причём редкие элементы переводятся в водорастворимые формы и извлекаются из упомянутого фильтрата с помощью фракционной кристаллизации. Это было успешно продемонстрировано в России для Sc [30]. Опробование этой технологии для максимального числа редких элементов - возможный путь для быстрой окупаемости мокрой очистки отходящих газов цементного производства - и не только от CO_2 , но и от SO_2 , H_2S , NO_x и т.п., но для этого уже сегодня следует начинать подобные исследования, не ожидая введения ограничений по выбросам CO_2 в атмосферу. В противном случае цементную промышленность могут ожидать десятилетия бесприбыльной работы - вся прибыль будет уходить на затраты по организации мокрой газоочистки.

Группа II.2 - сернистые газы. Сера из топлива и сырья в отходящих газах печей содержится в форме SO_2 и сульфатной пыли, редко H_2S . Сернистые выбросы цементной промышленности можно примерно оценить с учётом содержания серы в отходящих газах в пересчёте на SO_x следующим образом. В большинстве печей на 1 т клинкера образуется около 1000 м^3 отходящих газов. При мировом производстве клинкера в 1997 г. около 1,2 млрд.т

общий выброс отходящих газов составит $1,2 \cdot 10^{12} \text{ м}^3$, или около $2,3 \cdot 10^9 \text{ т}$ (т.е. около 2 миллионов долей общей массы земной атмосферы). Принимая с явным превышением среднюю концентрацию SO_x в отходящих газах равной 1 об.%, при плотности SO_2 $2,9 \text{ кг/м}^3$ получаем массу SO_x в отходящих газах цементной промышленности 35 Мт. Принимая, что в пыль конденсируется примерно 1/10 общей массы сернистых газов [16], получаем в соответствии с табл. 1 приближённую оценку для суммарного годового выброса антропогенных сернистых газов 1300 - 2000 Мт. Таким образом, ``цементные`` выбросы SO_x составляют максимум $\approx 1,7 - 3\%$ общих сернистых выбросов промышленности и транспорта, а в природоохранных зонах, где сернистые выбросы уже ограничены по законодательству РФ, действует лишь один отечественный цементный завод - Жигулёвский. Европейский Союз объявил о введении в 2005 и 2010 гг. в своих странах жестких, постадийно снижаемых норм на сернистые выбросы промышленности и транспорта. Поэтому, с учетом, кроме того, перспективы увеличения выпуска цемента необходимо уже сейчас искать эффективные способы очистки отходящих газов от SO_x . У них есть и технологическая цель - защита активных элементов пылеулавливающих устройств (защиту их металлических корпусов ведут глинозёмистой спецобмазкой [31]). Известковые зернистые фильтры, хотя и опробованы, в России пока не работают: они конструктивно неудовлетворительны, поскольку требуют непрерывного обслуживания. Их совершенствование - технически вполне разрешимая задача. При этом не возникает столь сложных проблем, как при мокрой газоочистке.

Группа II.3 - оксиды азота в отходящих печных газах - результат реакции в топливном факеле азота и кислорода атмосферы при температуре выше 1550°C [32]. Современные печи сухого способа имеют среднюю температуру факела 1750°C (против $1550-1650^\circ\text{C}$ у преобладающих в России печей мокрого способа) [33], при которой 0,01% (N_2 и O_2) образуют NO_x (при 2000°C степень этой реакции - уже 0,6%). Оксиды азота - физиологические яды. Применение угольных смесей (нормальная зольность 18 - 22%) в качестве технологического топлива намного безопаснее, чем беззольного топлива, - из-за каталитического действия золы на разложение NO_x и цианидов (о последних см. ниже). Однако, при зольности углей 28 - 30% и $\approx 40\%$ производительность печей падает на 10 и 30% соответственно по сравнению с наблюдаемой при нормальной зольности [34]. Борьбу с NO_x ведут также путем совершенствования конструкций устройств для сжигания топлива и их рассредотачивания путём использования двух и более горелок, в том числе в декарбонизаторах, где требуется факел горения при пониженной температуре и т.п. Эти меры позволяют снизить $[\text{NO}_x]$ на 30 - 50%. Для снижения $[\text{NO}_x]$ на порядок величины пока есть только один путь - мокрая газоочистка.

Группа II.4 - отравляющие газы - цианиды и диоксины. Они образуются в следующих специальных случаях. В присутствии щелочных карбонатов (в печной пыли) и использовании угля как технологического топлива азот атмосферы уже при 1500°C образует цианиды: $\text{R}_2\text{CO}_3 + 4\text{C} + \text{N}_2 = 2\text{RCN} + 3\text{CO}$ [35], поэтому в печи, работающие на угольном топливе, возврат уловленной фильтрами пыли с горячего конца не рекомендуют. Если в угле есть аммиак, то при его реакции с углеродом и метаном получается газообразная синильная кислота (реакция для метана: $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 = \text{HCN} + 3\text{H}_2$) [35], поэтому не рекомендуется использовать смеси угля и природного газа (основа - метан) как технологическое топливо, или нужен строгий контроль состава угля и температуры факела, не допуская больших количеств аммиака в длиннопламенных углях. При этом многое в скорости связывания аммиака, а затем разложения цианидов золой зависит от гранулометрического состава угольной пыли, прежде всего наличия хвостов мелочи, в других отношениях технологически неудобной. Эти факторы стараются учитывать при выборе состава угольных шихт.

Образование диоксинов возможно в присутствии хлоридов в сырье при температуре факела ниже 1550°C и недожоге топлива. Диоксины - яды в 100 раз сильнее кураре (ПДК для человека = $10^{-12} \text{ г/кг веса.сут}$). Обжиг хлоридсодержащего сырья на приморских заводах, например, извлекаемого из морской воды или при использовании морской воды для приготовления сырьевой смеси при мокром способе производства требует жесткого

компьютерного контроля. Особенно это касается обжига алинитового клинкера при осуществлении низкотемпературной солевой (НТС-) технологии, хотя её авторы и уверены в отсутствии диоксинов в отходящих газах *при нормативной эксплуатации технологической линии* [36]. Следует надеяться, что промышленная эксплуатация этих линий подтвердит такую точку зрения, поскольку в остальных отношениях, оставляя в стороне проблему борьбы с коррозией стальной арматуры в железобетоне (авторы считают её решённой, но многие специалисты с этим не согласны), НТС-технология представляет большой интерес с экологической точки зрения: и как путь 20-25%-ной экономии С-топлива при обжиге клинкера, и как единственный на сегодня крупнотоннажный способ утилизации хлоридсодержащих отходов, в том числе бытового мусора с поливинилхлоридом, но прежде всего - хлорида кальция [37]. Последний является отходом производства соды по способу Э.Сольве, одного из самых крупнотоннажных химических производств: мировой выпуск соды превосходит 60 млн.т/год и был бы намного больше, если бы при этом не выделялось примерно такое же количество указанного отхода, образующего так называемые ``белые моря`` - подлинный позор неорганической химии. Отметим, что с момента создания способа Сольве в 1863 г. другого значительного пути утилизации этого отхода, кроме НТС-технологии, разработанной Б.И.Нудельманом с сотр. в 1958 - 78 гг., не найдено, поскольку применение CaCl_2 как добавки в бетон дискредитировано массовыми явлениями коррозии стальной арматуры и особенно способностью Cl^- мигрировать в бетоне на портландцементе (скорость диффузии границы с бесхлоридным бетоном - до 14 см/сут! [38]) к опасным местам, скапливаясь в них, в частности, у реакционной поверхности стали. Это вызвало ограничения содержания хлоридов в цементе, в частности, величиной 0,1% по хлорид-иону во французском стандарте. С другой стороны, при развитии НТС-технологии и, соответственно, росте содового производства появилась бы возможность вовлечь в сырьевые ресурсы для цементной промышленности ряд инертных во взаимодействии с кальциевыми цементами минеральных материалов в форме щелочных (содошлаковых и др.) вяжущих, о которых уже упоминалось (см.[39]). Их развитие сдерживается отсутствием свободных ресурсов соды и её производных. В этой связи условия образования отравляющих газов в цементном производстве следует знать и заведомо не допускать, чтобы, кроме соблюдения экологических норм, стало возможным развитие работ в упомянутых перспективных областях.

Тип III - вредные примеси в цементе.

Группа III.1 - тяжёлые металлы - Cr^{6+} , Pb, Tl, Zn, Cd и др. Все они вызывают нарушения работы иммунной системы, и каждый - ряд специфических заболеваний. Первый лучше изучен, возникает при обжиге клинкера из Cr^{3+} (поступающего, как установлено при изучении более 30 клинкеров различных заводов РФ, на 2/3 из сырья, на 1/3 - из футеровки) в присутствии R_2O , его содержание в ряде цементах РФ в 10-100 раз выше установленной в развитых странах санитарной нормы (≤ 2 мг $\text{Cr}^{6+}/\text{кг}$). Поскольку большая часть хрома поступает из сырья, применение бесхромовой огнеупорной футеровки печей не решает проблемы, хотя и облегчает борьбу с примесью Cr^{6+} в клинкере. Соединения шестивалентного хрома - хроматы - вызывают дерматит после соприкосновения с бетонной смесью, будучи растворены в жидкой фазе последней, поэтому для персонала цементных заводов примесь Cr^{6+} безопасна, за исключением лиц, обслуживающих пневмонасосы для транспортирования цемента и печной пыли в обводнённых прямках. Недооценка проблемы в советское время видна из совета нескольких отечественных инженеров (1964 г.) использовать на проектируемом на Кубе цементном заводе в качестве плавня хроможелезистую руду. В 1990 г. делегация советских цементников, включавшая одного из авторов данной статьи, видела сход кожи с рук (целиком, начиная с локтевого сустава, будто ``нарукавника``) у рабочих-формовщиков на заводе стройиндустрии, применявшем цемент этого предприятия с $\approx 0,1\%$ Cr^{6+} (в 50000 раз выше санитарной нормы). Указанный пламень пришлось рекомендовать срочно заменить на не содержащий хрома, хотя и дальнепривозной. Именно этот случай стал причиной начала разработок НИИцементов по дехроматизации отечественных цементах. Анализ литературы показал, что подобные работы были начаты в 70-е годы в Дании и

завершились созданием в начале 80-х годов запатентованной комплексной технологии, включающей ряд мероприятий в области подготовки сырья, обжига клинкера и введения ``дехроматизаторов`` при помоле цемента. Эта технология далее распространилась на большинство развитых стран. Однако, публикаций с подробностями не было. В работах института ``Стромэкология`` (ныне - ``Промазэрология``, Новороссийск) в 80-е годы было проверено дехроматизирующее влияние при обжиге клинкера локальной восстановительной среды, создаваемой малой дополнительной горелкой (5-10% общего расхода топлива) в зоне охлаждения перед выходом клинкера из печи, а НИИцемент проверил известное техническое решение [40] по применению в качестве *дехроматизатора* сульфата двухвалентного железа, получаемого в качестве промышленного отхода и добавляемого в цемент или бетонную смесь (0,3-0,8% массы цемента), уменьшая $[Cr^{6+}]$ до или почти до нормы за счёт перевода в Cr^{3+} . Однако оказалось, что оба способа обычно на одну-две марки (класса) снижают прочность цемента или бетона. К тому же сульфат Fe (II) быстро окисляется на воздухе до сульфата Fe(III) и должен быть использован в сухом состоянии в течение до 3 сут после выгрузки из герметичной тары, а в виде водного раствора - до 8 ч после растворения. За рубежом профсоюзы бетонщиков сразу отменяют русский цемент, если в нём нет дехроматизатора. Чтобы избежать упомянутых недостатков, нам пришлось самостоятельно разработать комплекс технологических мер для дехроматизации клинкера и цемента без снижения их прочности [41]. Следует отметить, что при производственных испытаниях бесхроматных цементов в бетонах было установлено, что в присутствии избыточных гумусовых примесей в песках дехроматизаторы не работают, поэтому в бесхроматной бетонной смеси исключается применение загрязнённых, особенно заиленных песков. Литературный поиск показал, что блокирование Fe(II) гумусом и Fe(III) другой органикой давно известно экологам [42]. Следовательно, могут быть перспективными разработки по органическим блокаторам Cr^{6+} . Подробных публикаций до поры не будет, как их нет и за рубежом.

В той или иной степени тот же путь предстоит пройти и для элиминирования вредного влияния других тяжелых металлов. С учётом того, что Pb, Zn и Cd в природном сырье часто ассоциированы, а два последних практически не встречаются раздельно, технология защиты должна быть комплексной. Геологи обнаруживают Tl чаще либо в гидратированных осадках типа гидрослюд, либо в сульфидах типа пирита и свинцовых сульфидных руд, поэтому из цементного сырья он встречается в пиритных огарках, а также в гидрослюдистых глинах (единственный пример чисто гидрослюдистой глины, применяемой цементными заводами РФ - на Горнозаводском цементном заводе в Пермской области). Zn и Cd всегда двухвалентны, Pb и Tl имеют переменные валентности (2 и 4, 1 и 3). Первый и третий вредят в основном в виде паров и пыли, второй - в водных растворах, подобно хроматам, а четвёртый - во всех состояниях. В настоящее время во всем мире только начинаются работы по выяснению распределений тяжелых металлов в клинкере, пыли, отходящих газах, отдельных фракциях цемента и т.п. (так, первая подобная работа по Tl выполнена в 90-е годы в Германии С.Шпрунгом и сотр.). Без них затруднительно вырабатывать обоснованные меры по защите. Тем более значимы и аналитические работы по определению этих и многих других элементов в материалах цементного производства, особенно с учётом сказанного выше о возможной в будущем технологии перевода редких элементов из комплексных руд в водорастворимые формы через обжиговую стадию, осуществляемую параллельно с обжигом клинкера во вращающихся печах. Наряду с традиционными мокрыми методами обнадёживают новые результаты по инструментальному и комбинированному методам определения тяжелых металлов, в частности, в России - в работах Гипроцемента и др. [43].

Группа III.2 - тяжелые металлоиды. К ним относятся в основном As и Se. В составе цементного сырья As и Se встречаются в виде сульфидов совместно с Fe, сопровождающих кварциты, или в пиритных огарках. Кроме того, Se часто в природе сопутствует меди, поэтому может попадать в цементную сырьевую смесь вместе с медным штейном, кое-где применявшимся в качестве эффективного минерализатора. Примеси As и Se в производственных аэрозолях промышленных линий по производству этих элементов или их

соединений вызывают рак слизистых и кожи. As в водорастворимых формах - сильный яд. Однако, их концентрации в материалах цементного производства обычно слишком малы для выраженных реакций иммунной системы. Применительно к цементу, насколько известно, вопрос не изучен.

Группа III.3 - щелочные оксиды. Вредное влияние этих примесей на внешнюю среду в основном оказывается опосредованно - через технологические факторы цементного производства и свойства получаемого цемента. Непосредственное же воздействие щелочей в доступных литературных источниках не отделялось от общего влияния эмиссии твердых частиц (пыли клинкерообжигательных печей) на окружающую среду. Поэтому в данном разделе главное внимание уделено именно описанию взаимосвязей этой примеси с последствиями производства и применения содержащего её цемента. Оксиды щелочных металлов - R (K и Na) - имеются в клинкерах в виде свободных соединений - солей, преимущественно сульфатов и в составе основных минералов, прежде всего в трехкальциевом алюминате - K и Na (ранее щелочные алюминаты кальция рассматривались как отдельные фазы состава RC_8A_3 , первая из них - KC_8A_3 -открыта Сузукавой в 1958 г., ниже для краткости сохранены старые обозначения, хотя теперь эти фазы считаются полиморфами C_3A), а также в белите - в основном K. В пыли отходящих из печей газов щелочей на порядок больше, чем в клинкере, поэтому улавливание и возврат пыли в печи из-за накопления повысили $[R_2O]$ в цементах России за 40 лет в среднем с 0,45 (при работе печей без возврата пыли) до 0,7 - 1,1%, что, следовательно, ``обусловлено`` экологическими требованиями. Упомянутая замена угля беззольным топливом, несколько расширив факел, повысила температуру на его периферии, усилила возгонку и переход щелочей в пыль. Кругооборот щелочей в печах теперь достаточно изучен, чтобы понимать, что среднее содержание щелочей в клинкере при ``сбросах`` их избытка из кругооборота, происходящих каждые 4 - 8 ч, каждый раз бывает превзойдено, нередко до удвоения, с последующими провалами, нередко до уровня 1/3 среднего. При неусреднении клинкера возможны аналогичные всплески и провалы содержания щелочей в цементах и далее - в бетонах.

Известны три причины вреда, наносимого избытком R_2O свойствам цементов и бетонов: а) *фазовые переходы в гидратах в цементном камне* (см. современные данные в подлежащей более полной публикации работе [44]); б) *реакции щелочей с находящимися в заполнителях аморфным кремнеземом* (известны с 40-х годов) и *доломитом* (известны с 50-х годов, на русском языке публикаций, по-видимому, не было); в) *миграция щелочей в бетоне, результат которой - высолы* (см.современные данные об этом в также слабо опубликованной работе [45]). Ю.С.Малинин (1974 г.) полагал, что эти причины взаимосвязаны и их воздействие возрастает при применении лежалых цементов.

В первом случае разрушающий агент - щелочесодержащие алюминаты кальция в клинкерах и майенит ($C_{12}A_7$), после затворения цемента водой, в отличие от C_3A , образующие гидрогели глинозёма. В присутствии более 0,7% водорастворимых R_2O (т.е. не входящих в состав белита) субмикрорекристаллы гидроксидов Al действуют как затравка, ``разваливающая`` остальные продукты гидратации щелочных алюминатов - гидроалюминаты кальция - через ряд установленных в [44] превращений на гидроксиды $Ca(OH)_2$ и $Al(OH)_3$, после временного связывания щелочей гидросиликатами реагирующие между собой с образованием кубического C_3AH_6 , затем вновь порождающего эти гидроксиды и т.п. При расчётном содержании RC_8A_3 в клинкере (за вычетом щелочей, связанных в сульфаты) в количестве 5% (при 2% C_3A) за 1,5 года даже при нормальном твердении было зафиксировано 3 цикла подобных конверсий, затрагивающих, как доложил А. Митузас (Литва) на Московском конгрессе по химии цемента в 1974 г., также и основную матрицу цементного камня - гидросиликаты кальция.

При этом страдает как морозо-, так и сульфатостойкость бетона, особенно пропаренного. Для ``несульфатостойкости``, согласно опыту, достаточно всего 3% щелочного алюмината кальция. Теперь обычны случаи несульфатостойкости цементов, при $R_2O \geq 0,6\%$ полностью удовлетворяющих правилу Р. Богга [46] по расчётному содержанию $C_3S \leq 50\%$ и $C_3A \leq 5\%$. Так, сульфатостойкий портландцемент одного из Вольских цементных заводов,

взятый у производителя и содержащий около 0,7% R_2O , не выдержал в 1997 г. стандартных испытаний сульфатостойкости на московском заводе ЖБК № 18. В работе [46], подытоживающей труды более 350 лабораторий в 1939 - 1948 гг., отмечено: примерно 15% цементов, соответствующих правилу Богга, несulfатостойки, так что подобные аномалии известны, но не были объяснены. Их нет у безалюминатных портландцементов, рассматриваемых как действительно сульфатостойкие К. Диккергофом (Германия, 1958) и И.С.Канцпольским (Узбекистан, 1961).

Присутствия щелочных минералов в клинкере можно избежать даже при обжиге высокощелочного сырья. В работе [47], одной из первых в этой области, показано, что наличие в сырьевой смеси или специальное введение в неё стехиометрического по отношению к R_2O количества $CaSO_4$ при SO_3 / R_2O в клинкере 0,9 - 1,2 (баланс триоксида серы со щелочами, ниже кратко обозначен $\bar{S}/R$ -баланс) обеспечивает присутствие R_2O в форме сульфатов, а не в составе минералов клинкера, что положительно влияет на свойства цемента. Так, в 90-е годы в ряде работ, в том числе [48,49], показано, что при $[R_2SO_4] \geq 1,5\%$ даже при $KC_8A_3 \leq 3\%$ морозостойкость цемента в бетонах гарантирована вопреки СНиП при расчётном содержании C_3A в клинкере до 10%.

Щелочные производные C_3A и майенит ($C_{12}A_7$), как известно, всегда временно возникают при обжиге клинкера, но сохраняются в нём («маргинальные фазы» [50]) в результате недожога или возникают вновь при локальных пережогах слоя клинкера (клинкерном пылении). Дисбаланс $\bar{S}/R$ лишь стабилизирует их: избыток SO_3 - $C_{12}A_7$, недостаток - RC_8A_3 . Высокая реакционная способность цементной сырьевой смеси, обусловленная, например, эффектом Хедвалла при частичном совпадении температурных интервалов реакций заключительной дегидратации глинистого компонента и декарбонизации карбоната кальция при обжиге клинкера (в России эти условия есть на Белгородском и Новороссийских цементных заводах), при отсутствии пыления клинкера и низком расчётном содержании в клинкерах $C_3A \leq 5\%$, $R_2O \leq 0,65 \pm 0,05\%$ обеспечивает отсутствие в клинкере маргинальных фаз даже при указанном дисбалансе, поскольку их концентрация изначально мала. Вообще при мокром способе производства с более влажной атмосферой в печи при более длительном пребывании в ней материала облегчается возгонка щелочей и переход RC_8A_3 в мало- или бесщелочной C_3A , а упомянутый баланс это почти гарантирует.

Иное дело - «скрытый недожог» клинкера в отсутствие свободного CaO [50], характерный для «толстого» слоя клинкера в современных коротких печах сухого способа производства. Здесь часто или постоянно наблюдается клинкерное пыление, несмотря на тонкий помол сырьевой смеси, и даже $\bar{S}/R$ -баланс нередко не может «устранить» маргинальные фазы из клинкера. В этом состоит причина разрушений бетонов, особенно пропаренных, изготовленных на основе цементов современных технологических линий сухого способа производства через 10 - 20 лет службы (первым их описал М.Силла в Германии, 1976 г.). В Германии и Японии, где впервые достигли преобладания цемента с упомянутых технологических линий, на деструктивные явления в бетонах ответили: а) практически полным отказом от пропаривания с заменой его прогревом при 30-40°C во влажной среде; б) созданием добавок-суперпластификаторов, чтобы заметно снизить водоцементное отношение (В/Ц). Оба мероприятия, помимо снижения вероятности образования макроскопических трещин в бетоне, отчасти стабилизируют в цементном камне гидрогели глинозёма - «спусковой крючок» для начала упомянутых разрушительных циклов; в) созданием многокомпонентных *осмотических добавок*, наносимых на поверхность старого бетона и проникающих вглубь до 18 см для его ремонта; в 1997 г. появилась первая подобная российская добавка (первая японская - в 1968 г.). Основа этих добавок - водорастворимые сульфаты на органических высаливающих носителях, чтобы вызвать мягкую кристаллизацию (без расширения) гидросульфалюминатов кальция в локальных зонах на месте исходных гидрогелей глинозёма или упомянутых продуктов разложения гидроалюминатов кальция на гидроксиды в старом цементном камне, останавливающую хотя бы в поверхностном слое бетона - наиболее опасной зоне конструкций - упомянутые циклические явления. Главный вывод из всех этих драматических коллизий,

почти не находящих освещения в литературе, - *целесообразность $\bar{S}/R$ -баланса в клинкере* для цементов, включающих более 5% C_3A и более 0,6% R_2O . Этот баланс - условие ``экологичности`` продукции цементных заводов. Без него, особенно при повышении доли цемента, произведенного по сухому способу, затраты на ремонт конструкций, зданий и сооружений начнут опережать затраты на вновь строящиеся объекты. В этом случае катастрофы при прорывах морем дамб в Голландии - лишь тени возможных в будущем при прорывах упомянутых дамб вокруг приморских городов с учётом отметки уровня моря $\approx$ на 10 м выше нынешнего. Отметим, что из 6 цементных заводов в развитых странах, где пришлось работать двум из авторов настоящей статьи, на 5 существовал упомянутый баланс, и только на одном - белого цемента - нет, но щелочей было пренебрежимо мало.

Уместно отметить, что $\bar{S}/R$ -баланс исключает участие щелочей цемента в химической атаке на опал и доломит в заполнителях бетона. Длющийся более 40 лет рост доли химически активных заполнителей в США, Канаде и странах Европейского Союза - одна из главных движущих сил в поддержании в клинкерах указанного баланса. Это стало считаться признаком *технологической культуры*. При аварии в результате реакции щелочей цемента с активными заполнителями экономическую ответственность в соответствии с законом за рубежом несёт производитель цемента, заранее не предупредивший потребителя о свойстве продукции участвовать в такой реакции. В СССР этого не было. Так, в Саратове из-за реакции щелочей цемента с доломитом в известняковом щебне пришлось выселить жителей и снести пять пятиэтажных блочных зданий серии, ныне называемой ``хрущевской`` (1988 г.). Цементный комбинат не понёс материальной ответственности. Теперь в России иная ситуация, но после предупреждения о возможности реакции цемент возьмут у конкурента. В то же время на большинстве цементных заводов стран СНГ специального балансирования SO_3 и R_2O не ведётся, за исключением Воскресенских (Московская обл., начато стараниями И.З.Крамер и Е.З.Огняновой, 1961-63 гг.). На заводах Ахангаранском (Узбекистан), Бахчисарайском, Днепропетровском, Ивано-Франковском, Краматорском и Николаевском (Украина), Жигулёвском и Ульяновском (Россия), Семипалатинском (Казахстан), а также в Литве на Ново-Акмянском указанный баланс достигнут или почти достигнут естественным путём за счёт примеси гипса в сырьевых материалах. На Кантском (Киргизия), Подольском (Московская обл.) и Сланцевском (Ленинградская обл. России) примерное наличие этого баланса обесценивается недожогом клинкера, характеризуемым высокими значениями нерастворимого остатка (н.о. 0,6% и более). За рубежом конкурентоспособны в основном клинкера и цементы с н.о. менее 0,3%. При низком содержании щелочей (менее 0,45% в пересчёте на Na_2O) и отсутствии маргинальных фаз в клинкере упомянутый баланс не обязателен на Здолбуновском цемзаводе (Украина). Примеры аналогичных российских заводов указаны выше. В клинкерах цемзаводов Липецкого и Кузнецкого (Россия) и Куvasайского (Узбекистан), несмотря на близость к упомянутому балансу, по старым данным имеются маргинальные фазы, следовательно, необходимо повышение реакционной способности сырьевой смеси.

На Ольшанском цемзаводе (Украина) количество SO_3 в клинкере (0,1%) трудно повысить из-за примеси Cl^- в сырье, которая приводит к избирательной возгонке $\bar{S}$, но избавляет и от гидрогелей Al при гидратации цемента в бетоне, для чего следует использовать максимально допустимый ввод гипса в цемент. Другие *добавки-минерализаторы* в цементное сырьё, прежде всего смеси сульфатов со фторидами ускоряют возгонку щелочей в газовую фазу и тем самым выводят их из клинкера (снижение R_2O на 0,1-0,3%). Значение фторидов как компонентов минерализаторов растёт по мере того, как UF_6 перестаёт быть основной средой для разделения изотопов урана, и фторид кальция впервые с конца 30-х годов возвращается в открытый сырьевой рынок. Фториды при некоторых условиях подавляют пылеобразование вплоть до полной прозрачности печи на всем её протяжении (если смотреть с головки, выключив на короткое время факел горения топлива). В 90-е годы российские заводы Ангарский, Ачинский, Горнозаводский, Сухоложский и Топкинский постоянно или периодически используют минерализатор - восточно-сибирскую или монгольскую плавиковую руду (около 30% CaF_2), что улучшает ситуацию даже при отсутствии $\bar{S}/R$ -баланса, хотя на

Ачинском заводе нужны специальные дополнительные мероприятия. Этим предприятиям так же следует повышать содержание гипса в цементе в периоды применения минерализатора.

Что касается остальных предприятий, то отсутствие достаточных сведений, за некоторыми исключениями, не позволяет сделать определённых выводов, хотя работы по балансированию SO_3 и R_2O не проводились, а для некоторых производимых ими клинкеров характерно присутствие маргинальных фаз. Пока острота проблемы в ряде случаев сглаживается мокрым способом производства. В сущности, поэтому в странах СНГ и сохраняется пропаривание бетона, не наносящее при рациональных режимах существенного вреда его долговечности. Но необходимость в экономии топлива приведёт к постепенному исключению мокрого способа, а с ним - и пропаривания, к чему следует готовить предприятия по производству сборного железобетона, постепенно переводя их на особо быстротвердеющие цементы и беспропарочные технологии. Мировой опыт свидетельствует, что это - единственная реальная перспектива. Ниже показано, чего добиваются строительные секторы в Германии и Японии, используя в основном именно этот путь.

Миграция щелочей и высолы характерны именно для $\bar{\text{S}}/\text{R}$ -дисбалансированных цементов, одержащих более 0,6% R_2O . Пример высолов, не только портящих внешний вид прекрасного здания, но и вызывающих нарушения несущей способности в опасных местах - аэропорт ``Звартноц`` близ Еревана (Армения) на основе цемента Разданского завода (в клинкере 0,8% R_2O и более при 0,3% SO_3). Правда, ``вина`` цемента смягчена тем, что, судя по расположению высолов, они дополнительно усилены укладкой бетона в этом здании с завышением В/Ц для искусственного прироста выхода цементного теста, чтобы извлечь незаконную выгоду из экономии цемента.

Оригинальное направление элиминации вредного влияния щелочей без $\bar{\text{S}}/\text{R}$ -баланса заключается во введении в цемент от 15 до 25% активной минеральной добавки, способной к реакции с избытком щелочей в жидкой фазе бетона с полезными последствиями - уплотнением цементного камня (С.М.Рояк, О.М.Чрдиелели, М.Г.Толочкова, 1967-71 гг.). Выпущенный с участием этих специалистов на Руставском цемзаводе (Грузия) сульфатостойкий цемент из клинкера, включающего в среднем C_3S 44%, C_3A 4%, $\bar{\text{S}}$ 0,4%, R до 0,6%, содержащий указанное количество доменного шлака, был использован для строительства железобетонной плотины Ингури ГЭС на реке Риони. Характерно, что представители Румынии, понимая, что прорыв этой плотины вызовет приливную волну, по расчётам способную разрушить румынский порт Констанца на противоположном берегу Чёрного моря, долго не соглашались с безопасностью этого состава. Но прошло более 30 лет, плотина служит надёжно, а цемент продолжают выпускать при потребности в сульфатостойком цементе. По итогам этой работы сульфатостойкие цементы с минеральными добавками были впервые нормированы в ГОСТе 22266. Подобно этому белые активные минеральные добавки типа диатомита уменьшают щелочные высолы на поверхности фактурных слоёв из цветных цементов.

Наконец, возможно и многократно опробовано удаление всей или части печной пыли из кругоборота путём её утилизации в других отраслях или на своем заводе, позволяющее снизить на 0,1 - 0,4% $[\text{R}_2\text{O}]$ в клинкере. Так, пыль применялась в виде наполнителей в асфальтобетоне и полимерах или в качестве раскислителей почвы и калийных удобрений, что затруднено слёживаемостью пыли при хранении и транспортировке, хотя, как показано в России, комкование можно предотвратить гидрофобизацией. Однако, такая утилизация обычно не окупает затрат топлива на частичный обжиг пыли и возможна в виде исключения, когда без этого нельзя выпустить специальный клинкер с ограниченным содержанием щелочей. Пыль может быть также введена в цемент общестроительного назначения в количестве до 5% без вредных последствий, особенно при наличии в клинкере $\bar{\text{S}}/\text{R}$ -баланса, однако попытки добавлять её в больших количествах, причём в отсутствие весового дозирования, заканчивались крупными рекламациями от потребителей и прекращением подобной практики. Иначе обстоит дело с использованием для регенерации отработанных сырьевых карьеров пыли как активного носителя органических добавок с целью возвращения земель в оборот в сельскохозяйственных регионах. Здесь может быть экономичным закрепление щелочей в

малорастворимых формах в почвенных гранулах со значительным повышением плодородия почв и стоимости освобождаемых предприятием земельных участков. В будущем при росте экологических требований к регенерации карьеров эта функция пыли может оказаться наиболее перспективной.

Другие направления элиминации вредного влияния щелочей, помимо уже обсуждавшихся малоклинкерных цементов, мокрой газоочистки, зернистых фильтров, а также подбора инактивных заполнителей, известны сравнительно недавно: 1) *химические добавки* в бетонную смесь для *связывания* R_2O , включающие 7-14 компонентов, отечественная добавка (1993 г.) - 2 компонента, с 1997 г. - 3 компонента (микрокремнезём + суперпластификатор + ускоритель твердения, он же - противоморозная добавка и ингибитор коррозии стальной арматуры, например, кальциевая селитра); возможны дополнительные компоненты - уплотнители, в том числе полимерные, расширяющие добавки, гидрофобизаторы и т.п.; 2) *изолирующие влагу, но пропускающие воздух внешние покрытия*, прерывающие связь капиллярно-жидкой влаги бетона с внешней средой, что приостанавливает воздействие разности значений влажности во внешней среде и в бетоне на диффузию щелочей, фазовые переходы в гидратах и появление высолов.

Остаётся добавить, что рост $[R_2O]$ в сырье и клинкере вызывает также прирост $[Cr^{6+}]$ в цементе и затруднения в эксплуатации печных и мельничных фильтров. Соответственно фториды снижают выход Cr^{6+} . Однако, на обслуживающий клинкерообжигательные печи персонал, повидимому, влияют летучие *фториды щелочей*, хотя оценочные работы в этой области нам не известны.

Группа III.4. Свободные оксиды щелочноземельных металлов - CaO и MgO . О преимущественно вредном техническом влиянии этих примесей на свойства клинкера и цемента существует обширная литература, поэтому оно не рассматривается здесь. С экологических позиций отметим, что свободный CaO при содержании его в клинкере более 2,5% и образовании аэрозоля в результате пересыпания клинкера в печах, клинкерных холодильниках или на транспортерах действует как раздражитель дыхательных путей и слабый лакриматор (слёзообразователь). Таково же действие пыли, уловленной из отходящих газов печей и содержащей более 5 - 7% свободного CaO . Большее количество свободной извести ``высушивает`` пыль, без него агрегированную в связи с высокой гигроскопичностью. Свободный оксид магния при значительном содержании в цементе, обладая острыми гранями кристаллов, не успевающими гидратировать при его хранении и транспортировании, даёт ``острый`` цемент, на который в 30-е годы жаловались рабочие-формовщики. После ограничения $[MgO] \leq 5\%$ остались нарекания на более быстрый износ уплотнений на трактах и дозаторах при применении трудно размалываемого и, видимо, ``остроугольного`` цемента с близкой к пределу $[MgO]$ на заводах стройиндустрии и стройках. Это усиливает пыление под силосами и на бетоносмесительных узлах - в наиболее неблагоприятных с точки зрения экологии технологических зонах в строительном секторе. Данные особенности следует принимать во внимание.

V. Цементная промышленность как экологический резерв общества Цементную промышленность с момента её становления в середине XIX в. нередко рассматривали, грубо говоря, как сточную яму общества, способную экстренно воспринять (сжечь, измельчить) почти любые отходы, кроме радиоактивных и отравляющих, хотя и последние иногда применяли. Так, радиоактивными в связи с выделением Rn оказались некоторые пробы шлаков электротермического способа производства фосфора, вводимые в состав цементной сырьевой смеси и цемента преимущественно в странах СНГ, относящихся к Центральной Азии; по остальным показателям эти пробы примерно аналогичны доменным шлакам. Электротермофосфорные шлаки стандартизованы в странах СНГ как активная минеральная добавка в цемент. Однако, ясно, что в случае радиоактивности их вредное влияние при обжиге клинкера несопоставимо меньше, чем в составе цемента в конструкциях жилых зданий. Rn - продукт α -распада природных изотопов Ra рядов U и Th; U^{6+} в форме фосфатов сопутствует

месторождениям фосфоритов и апатитов, откуда $U \rightarrow (Ra) \rightarrow Rn$ попадают в указанные шлаки. Поэтому их применение требует опережающего мониторинга радиоактивности. Подобные случаи и обусловили введение в новый стандарт РФ и стран СНГ на цементы (1997 г.), как и в др. странах, нормативного уровня удельной эффективной активности естественных радионуклидов в компонентах и добавках, используемых при производстве цемента - не более 370 Бк/кг.

В действительности же экологические резервы, обеспечиваемые цементной промышленностью, не только не сводятся к утилизации отходов, но последняя её функция является подчинённой среди следующих:

I. Повышение эффективности цемента благодаря росту доли цемента высоких марок (классов); этот путь - рост с 0,4% в 1971 г. до 72% в 1992 г. цемента класса 42,5 (соответствующего марке 550) позволил в Германии не увеличивать годовой выпуск цемента при ежегодном приросте объёмов строительства на 5 - 8% без прироста объёма выбросов. Низкомарочные бетоны стали изготавливать из высокопрочных цемента, применяя местные добавки в бетон - золы, пресованные и дроблёные мусор, бумажные и тарные массы с бактери- и фунгицидной защитой и т.п. Очевидно, идеология ныне действующих Строительных Норм и Правил СССР/РФ/СНГ: *низкомарочные* (классы 32,5 и ниже) *цементы* - для *низкомарочных бетонов*, а *высокомарочные цементы* (классы 42,5 и выше) - *только для высокомарочных бетонов* - устарела и ведёт к неэффективной эксплуатации оборудования и рабочей силы, а также росту объёмов выбросов. По немецкому пути - *интенсивного, а не экстенсивного развития цементного производства* - с конца 70-х годов идут также в Японии. В обеих странах теперь практически нет пропаривания железобетона - лишь термообработка при 30 - 40°C. Ближайшие 10-20 лет покажут, достаточно ли такого подхода для Германии, чтобы и дальше избегать прироста выпуска цемента в связи со *второй урбанизацией* (в Японии последняя пока, кажется, непопулярна). Но уже достигнутая на этом пути остановка на 20 лет прироста расходов природного сырья, а также эмиссии пыли и газов в одной из основных отраслей тяжелой промышленности - не важнейшая ли это экологическая функция? Сделать соответствующие выводы для стран СНГ предоставляем читателям.

II. Уменьшение потребления С-топлива благодаря: 1) росту эффективности технологии и оборудования для производства цемента (см. разд. III); помимо указанных выше, возможно использование *новых*, разработанных в 90-е годы в России и прошедших промышленное опробование, *способов повышения производительности печей*; экономия топлива - от 5 до 30%; это - первый экологический выигрыш интенсивного пути развития цементной промышленности; 2) *исключению пропаривания* железобетонных изделий и конструкций путем применения новых *особо быстротвердеющих портландцементов* (БТЦ) с прочностью через 1 сутки в стандартных условиях ≥ 25 МПа [46], а также упомянутых выше *ЦНВ, содержащих до 50% минеральных добавок* и даже при этом позволяющих получить в тех же условиях прочность до 35 МПа; это соответствует средней экономии до 65 кг у.т./м³ железобетона, или, при среднем расходе цемента 300 кг/м³ бетона - до $65:0,3 = 217$ кг у.т./т цемента. Такая экономия примерно равна затратам тепла на обжиг 1 т клинкера по мокрому способу производства - таков второй дополнительный энергетический и экологический выигрыш, предоставляемый интенсивным путём развития цементного сектора; 3) *снижению теплопроводности ограждающих конструкций* зданий и сооружений путём применения: i) *взамен керамзитобетона* - слоёв или штучных изделий из *особо лёгкого безавтоклавного пенобетона* на упомянутых цементах с объёмной массой (г) ≈ 150 кг/м³, имеющего прочность через 1 сут $\geq 0,5$, 28 сут $\geq 2,5$ МПа и теплопроводность $\approx 0,04$ Вт/(м.°С), как у минваты с $g=50$ кг/м³; ii) *взамен бетона* - *конструктивного безавтоклавного пенобетона* с $g = 300-800$ кг/м³ и прочностью 10-15 МПа, - на основе либо тех же цемента, либо *быстротвердеющих цемента*: *безалюминатного ЦНВ* и цемента с добавками *специального сульфoалюминатного клинкера* в сочетании с гидрофобизатором (цементы с последними выпускают в Японии и по японской лицензии в Европе и США под названием ``дилакон``), причём схватывание и твердение всех их не замедляется новыми

пенообразователями, допускающими перекачку пенобетонной смеси спецбетононасосами практически без потери воздуха из пенобетонной смеси. Благодаря повышению эффективности теплоизоляции стеновых материалов, изготавливаемых на новых цементах, в перспективе ожидается экономия не менее 15% общего расхода топлива в стране - за счёт двукратного снижения расхода тепла на отопление жилых зданий. Это - третий дополнительный выигрыш от выбора интенсивного пути развития цементного сектора. III. Увеличение производства С-топлива за счёт повышения степени его извлечения из продуктивных пластов на 15-30% с помощью новых *тампонажных*, в частности, *расширяющихся цементов с компонентами: известковыми клинкерами* (со свободной известью не менее 10% - одной из первых в мире была соответствующая работа Ю.В.Никифорова и Р.И.Льогонькой в СССР, 1960 г.) или *сульфоалюминатными клинкерами* (с сульфоалюминатом кальция $C_4A_3\bar{S}$ - В.С.Данюшевский, 1978 г.) и эксплуатации шельфовых месторождений с железобетонных платформ из высокомарочных бетонов, изготавливаемых с применением упомянутых многокомпонентных добавок, а в перспективе - на основе ЦНВ.

IV. Повышение стойкости цемента для: 1) *подземного строительства* заводов-городов с экологически вредным технологическим циклом и атомных электростанций (АЭС) на основе безалюминатных и новых, также безалюминатных *особо сульфатостойких цементов* без бор- и барийсодержащих добавок [27] или с применением последних (И.В.Кравченко, О.К.Алёшина, Л.Н.Грикевич, 1966-74 гг.); 2) *подводного строительства* без кессонов на основе *неразмываемых цементов* с водоудерживающими добавками (полиэфиры целлюлозы) и *неразмываемых* в реках и море подводных *бетонных смесей* на этих цементах для оснований, подводных фундаментов, портовых сооружений, тоннелей и т.п.; 3) *стабилизации* службы: железобетонных корпусов-оболочек для безаварийной эксплуатации ядерных реакторов; железобетонных башен и пусковых комплексов для космодромов; создание и производство новых *цементов с микроволокном* для железобетонных взлетных дорожек аэродромов, автомобильных дорог и т.п. И, наконец:

V. Утилизация отходов: от применения кирпичного, бетонного и стекольного боя, разных шлаков, золошлаковых отходов и зол ТЭС как добавок в цементное сырьё или в цемент, с возможностью использования оставшейся нереализованной идеи обогащения зол ТЭС известью или известняком с его декарбонизацией в топках электростанций и получением зольного клинкера и цемента на его основе (ТЭЦ-цемент, Э.З.Юдович, 1940) до сжигания отработанных *автомобильных шин* и - с помощью спецвяжущих - захоронения *радиоактивных отходов*. ``Без утилизации бытового мусора нет цивилизации`` - это высказывание Умберто Эко (Италия, 1963) теперь фактически введено в закон США об охране окружающей среды. Цементная промышленность, как упоминалось по поводу хлоридсодержащего мусора, намерена принять в этом активное участие, хотя в виду растущего разнообразия состава утилизация бытового мусора становится всё более сложной проблемой. Новая российская технология утилизации бытового мусора, частично запатентованная в США, как и японская, упомянутая в [37], совмещена с производством цемента: мусор без сортировки (в том числе включающий поливинилхлорид, в обычных условиях мусоросжигания порождающий диоксины) непрерывно плавят в ванной печи, частично за счёт теплоты сгорания, с кислородным дутьём при 2000°C без образования отравляющих газов (А.В.Ванников, 1978), отходящие газы используют при обжиге клинкера (согласно расчётам возможна экономия до 40% технологического топлива), а сгоняемые с поверхности расплава шлаки, в которые превращается минеральная часть мусора, добавляют в цемент. Такая технология более безопасна по сравнению с любыми вариантами сжигания мусора при температурах ниже 1550°C, даже предусматривающими 4-ступенчатую очистку отходящих газов, поскольку отказ систем последней в принципе возможен, поэтому лучше исключить даже вероятность образования отравляющих газов. Безопасность технологии утилизации особенно важна для мегаполисов, в том числе и городов будущего, защищаемых железобетонными дамбами от трансгрессии морей и нуждающихся в дешёвых цементах и в утилизации мусора на месте.

Последняя экологическая функция цементной промышленности - улучшение обслуживания собственных сырьевых потребностей, или:

VI. Расширение сырьевой базы строительного сектора на основе: 1) роста круга *утилизируемых отходов*; 2) расширения *номенклатуры* доступных для использования в качестве сырья для цемента и бетона *горных пород*, практически без переработки, т.к. именно вовлечение больших масс почти необработанного камня обеспечило бетону глобальную роль ведущего строительного материала и позволило возводить строительные объекты, изменяющие лицо Земли (каналы, дамбы, искусственные острова, тоннели под морскими проливами между японскими островами, под Ла-Маншем и т.п.); 3) новых способов утилизации природных ресурсов в производстве цемента, например, *доломитов*, чтобы сберечь вывозимую ныне в отвалы двадцатую часть общей массы цементного сырья, доходящую до половины на некоторых цементных заводах России, Ирландии и ряда других стран, и в производстве бетона - *мелких песков*, содержащих до 30% и более глинистых и лёссовых примесей, например, озёрных, овражных, барханных, без промывки и с экономией более дорогих щебня и гравия, на базе *известкового портландцемента, известково-белитового портландцемента и безусадочного морозостойкого пуццоланового портландцемента* [29]. Это особенно важно для стран с обширными площадями песчаных и песчано-щебнистых пустынь, где для строительства впервые стало возможным применение большей части каменных и песчаных запасов без нереальной в этих зонах промывки, прежде всего для радикальной остановки с помощью системы дамб ныне расширяющихся площадей барханных и дюнных песков, а затем - и для наступления на пустыни с помощью каналов. Такие каналы, в отличие от уже построенных с железобетонными обделками на обычных сульфатостойких цементах, через 2-3 года не будут в засоленных пустынях становиться ``дырявыми`` и терять до 90% подаваемой в них воды, как это имеет место теперь. Это позволит указанным странам не ожидать для хозяйственного развития пустынных регионов начала дорогостоящих (не столько по существу, а, скорее, по расчётному выявлению и фактическому предупреждению отрицательных сторон их долговременных последствий), но уже сегодня возможных глобальных воздействий человечества в рамках ООН на климат. Имеется в виду, например, распыление самолётами около 1 млн.т угля, или 2 млн.т цемента в течение 1 года по поверхности полярных льдов для снижения их отражательной способности (альбедо), считающегося достаточным для полного устранения существующей арктической полярной шапки солнечной радиацией при её нынешней интенсивности в течение двух лет, последующего увлажнения Сахары, пустынь Аравии и Центральной Азии в течение одного - двух десятилетий, появления на Юге и в Центральном Черноземье России субтропической зоны и т.п. В России даже возникла (1994 г.) политическая партия для лоббирования этих мероприятий. Согласно прогнозам, намечаемые глобальные преобразования не могут быть начаты ранее второй половины XXI века. Характерно, что в указанных преобразованиях лица Земли цемент и бетон на его основе будут играть первостепенную роль.

Что касается других, уже доступных небесных тел, то в замкнутых объемах с нормальной температурой и искусственной атмосферой с земным давлением вполне пригоден привозной портландцемент, затворяемый водой или растворами, извлекаемыми из местных кристаллогидратов химическим, термическим их разложением или плавлением. Здесь должны особо положительно сказываться такие свойства цемента и бетона на его основе как последние по счёту, но далеко не последние по значению пожаро- и взрывобезопасность, отсутствие газовыделения и запахов. Пылеобразование путём сдувания микрочастиц с поверхности бетона, являющееся препятствием для функционирования оптических приборов, вакуумных затворов и уплотнений, может быть полностью подавлено применением для изготовления бетона чистоклинкерного ЦНВ и достигнуть уровня, характерного для лучших полимерных составов, но без старения. Усадка преодолевается расширяющими добавками, а срок твердения сокращается до часов применением сверхактивных клинкеров. При этом основную массу бетона составит местный заполнитель, что существенно снизит стоимость.

VI. Заключение

Изложенное свидетельствует, что цементная промышленность - это надолго, её существование гарантировано на нынешней сырьевой и производственной основе по крайней мере в течение всего следующего тысячелетия. В качестве глобального загрязняющего фактора её роль пока невелика. При рациональном подходе к возможному и, вероятно, неизбежному приросту выпуска цемента в несколько раз в течение следующего века эта роль может быть даже уменьшена. Значение же цементной промышленности как экологического резерва общества будет нарастать, и в конечном счёте она станет не только хозяйственно, но и экологически необходимым компонентом мирового развития. Здесь - необъятное поле для инноваций.

Таблица 1. Генезис и количество пылевых частиц размером менее 40 мкм над поверхностью Земли, в Мт/год

Генезис	Количество
<i>Естественные источники</i>	
Частицы почвы и горных пород	100 - 500
Лесные пожары и очистка вырубок	3 - 150
Морская соль	300
Вулканическая пыль	25 - 150
Частицы, образующиеся из газовых выбросов ¹	
Состоящие из сульфатов, образующихся из сероводорода (H ₂ S)	130 - 200
Состоящие из аммониевых солей, образующихся из аммиака (NH ₃)	80 - 270
Состоящие из нитратов, образующихся из оксидов азота (NO) _x	60 - 430
Состоящие из полимеров углеводородов, выделяемых растениями	75 - 200
Итого естественного происхождения	773 - 2200
<i>Антропогенные источники</i>	
Непосредственная эмиссия пыли	10 - 90
Частицы, образующиеся из газовых выбросов ¹	
- состоящие из сульфатов, образующихся из диоксида серы (SO ₂)	130 - 200
- состоящие из нитратов, образующихся из оксидов азота (NO) _x	30 - 35
- состоящие из полимеров, образующихся из углеводородов	15 - 90
Итого антропогенного происхождения	185 - 415
<i>Всего</i>	958 - 2615

¹ В результате гомогенной или гетерогенной конденсации и последующих химических реакций

Таблица 2. Мировые запасы энергии в ископаемых горючих материалах

Топливо	Запас, т	Запас энергии (теор.) × 10 ²¹ Дж	Доля, %
Каменный и бурый уголь	7,6×10 ¹²	201	88,8
Нефть	272×10 ⁹	11,7	5,2
Природный газ (в м ³)	283×10 ¹²	10,6	4,7
Нефтяной гудрон	41×10 ⁹	1,8	0,8
Сланцы	26×10 ⁹	1,2	0,5
Итого		226,3	100,0

Л и т е р а т у р а

1. B. Mason. Principles of Geochemistry. John Wiley a. Sons, N.Y., 1952.
2. А.Е. Ферсман. Геохимия. М.-Л., ОНТИ, 1935.
3. L. Machta. Bull. Amer. Met. Soc., **53**, 402, 1972.
4. Int. Cement Review, reviews in 1991 - 1994.
5. Н.М.Карамзин. История Государства Российского. М., 1991, тт. 3-5.
6. Фундаментальные экологические проблемы в разработках РАН: Справочное руководство/ Сост. А.А.Веденяпин и др. - М.: Наука - Физматгиз, 1995, 96.
7. М. И. Будыко. Tellus, **21**, 611, 1969.
8. К. Секихара. В сб. Химия окружающей среды. М.: Химия, 1982, 241.
9. G. Yamamoto, M. Tanaka. Amer. Journ. of Sci., **29**, 1405, 1972.
10. D.H. Meadows, D.L. Meadows, J. Rangers, W.W.Behrens III-rd. The Limits of Growth. Potomac Assoc., Washington, 1972.
11. C. Junge. Atmospheric Chemistry and Radioactivity. Acad. Press, N.Y., 1963.
12. Азбука природы. Сб., Изд. Ридерз Дайджест, 1997.
13. S.I. Rasool, S.H. Schneider. Science, **173**, 137, 1971.
14. Палеонтологический журнал, М., изд. АН СССР, выпуски 1959 - 1961 гг.
15. E.J. Green, D.E. Carritt. Journ. Mar. Res., **25**, N 2, 140-147, 1967.
16. Ж. Брокар. В сб. [8], 270 - 272.
17. К. И. Непир. Дисс. на соиск. д.б.н., М.: 1980.
18. М.К. Hubbert. Energy Resources for Power Production. In book: Environmental Aspects of Nuclear Power Stations. Vienna, Internat. Atomic Energy Agency, 1971, 13 - 43.
19. И.В.Кравченко, М.Т.Власова, Б.Э.Юдович. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы. М.: Стройиздат, 1971, 90 - 92.
20. Дж.О.М.Бокрис. См. ссылку [8], 502 - 521.
21. Ф.Г.Банит, А.Д.Мальгин. Пылеулавливание и очистка газов в промышленности строительных материалов. - М.: Стройиздат, 1979.
22. ``Финансовые известия``, М., № 66, 4.09.1997.
23. W.H.Duda. Cement-Data-Book. International Verfahrenstechniken der Zementindustrie. 2 Aufl., Bauverlag, Wiesbaden - Berlin, 1977, Н. 25.
24. М.П.Залишаускас. Вихревая теория турбулентности. Вильнюс: Минтис, 1966.
25. В.Г.Шевельков, В.М.Копелиович. Цемент, № 3, 35 - 39, 1997.
26. ``Финансовые известия``, М., сентябрь/октябрь 1997.
27. В.Е.Иудович, А.М. Dmitriev, S.A.Zoubekhine et al. X Int.Congress on the Chemistry of Cements. - Gotenborg, 1997.
28. Осокин А.П., Большов В.В., Сивков С.П. Многокомпонентные специальные цементы. Учеб. пос. М.: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1983. W.I.Schubin, Z.B.Entine. Zement-Kalk-Gips, **45**, N 12, 653-656, 1992. З.Б.Энтин. Дисс. на соиск. д.т.н., М.: 1993.
29. С.А.Зубехин, Б.Э.Юдович. Цемент, № 3, 19 - 26, 1997. S.A.Zoubekhine, В.Е. Ioudovitch. X Int.Congress on the Chemistry of Cements. - Gotenborg, 1997.
30. И.С.Куликов. Научно-технические отчёты НИИцемента, М., 1968-1970 (не опубликованы)
31. И.В.Кравченко, Ф.Г.Банит, Г.И.Чистяков и др. Авт.свид. СССР № 265784, 1968.
32. С.И.Каргин, С.П.Петунов, И.С.Митропольский. Производство азотной кислоты. М.-Л., ОНТИ, 1949.
33. В.К.Классен. Обжиг портландцементного клинкера. Красноярск, Стройиздат, 1994.
34. В.К.Классен. Частное сообщение. 1994.
35. Н.Е. Williams. Cyanogen compounds. 2-nd ed. London, 1948.

36. Б.И.Нудельман. Ответ на вопрос одного из авторов статьи на заседании Ученого Совета института ПромстройНИИпроект, Ташкент, апрель 1978.
37. Б.И.Нудельман. Цемент, № 1, 18 - 22, 1997.
38. Научно-технический отчёт Института физики АН Узбекской ССР, 1978 (не опубликован).
39. В.Д. Глуховский. Шлакощелочные вяжущие и бетоны. К., Будівельник, 1968.
40. Патент ГДР № 275998, 1987.
41. Б.Э.Юдович, И.Е.Скляренко, В.П.Данилов и др. I-я Международная конференция по химии цементов / 9-е Совещание по химии и технологии цемента. Тезисы докладов. М., 1996.
42. T.L.Theis, P.C.Singer. Environ. Sci. Technol., **8**, N 6, 569 - 573, 1974.
43. И.К.Громозова, В.Р.Альперович, В.Н.Максимов и др. Цемент, № 3, 39 -41, 1997.
- Н.Н. Роева. Дисс. на соиск.д. х.н. М.,1996.
44. Л.С.Батутина. Дисс. на соиск. к.т.н. М., 1983.
45. Н.И.Комарова. Дисс. на соиск. к.т.н. М., 1978.
46. R.H.Bogue. Portland Cement Association Fellowship Special Publication N 55, 1949.
47. И.Г.Лугинина, А.Н.Лугинин, Г.П.Поляков. Цемент, № 10, 17, 1971. Г.П. Поляков, И.Г. Лугинина, А.Н. Лугинин. Труды Белгородского технол. ин-та строит. м-лов, № 23, 16-24, 1976.
48. Б.Э.Юдович, С.А.Зубехин. Быстротвердеющий портландцемент на высокощелочном клинкере. I-я Международная конференция по химии цементов / 9-е Совещание по химии и технологии цемента. Цемент, 1996, спецвыпуск.
49. И.Штарк. Там же.
50. Z.B.Entine, B.E.Ioudovitch. The liquid phase alite generation model in sintering portland cement clinker. X Int. Congress on the Chemistry of Cements. - Gotenborg, 1997.