

М.А. Саницький, Я.Б. Якимечко¹, П.В. Новосад
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра будівельного виробництва,
¹кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА У БУДІВЕЛЬНИХ КОМПЗИТАХ

© Саницький М.А., Якимечко Я.Б., Новосад П.В., 2013

Наведено напрямки ефективного використання негашеного вапна. Розглянуто способи зменшення гідратаційної активності СаО. Досліджено процеси структуроутворення в'язучих, що вміщують підвищену кількість меленого негашеного вапна.

Ключові слова: негашене вапно, портландит, будівельні композити.

The trends of efficient use of quicklime are shown. The methods of decrease hydration activity of CaO are considered. The processes of structure formation binders that contain high amount of ground quicklime are investigated.

Key words: hydration activity, portlandite, building composites.

Постановка проблеми

Будівельне вапно є одним із перших в'язучих матеріалів, яке здавна використовується людством для будівництва споруд різноманітного призначення. Широке використання вапна пов'язане з простотою його одержання та значним розповсюдженням сировини (вапнякових порід, черепашника, мармуру, крейди, вапнякових туфів тощо), до того ж саме приготування розчинів на гашеному вапні не вимагає додаткового розмелювання, на відміну від інших в'язучих. Залежно від кількості води, взятої для гасіння, отримують вапно-порохнявку, вапняне тісто чи молоко. Однак, незалежно від виду, основними властивостями кінцевого продукту є пластичність тіста, висока водоутримувальна здатність та ступінь білизни. Ці властивості високо цінуються будівельниками і зумовлюють його широку популярність.

Традиційне використання будівельного вапна передбачає його гасіння, перетворення у гідрат і виготовлення в'язучих. Тобто у цьому випадку загальний процес тверднення гідратного вапна штучно розділяється на два етапи: перший (гідратація) винесений за межі тверднучої системи, а другий – структуроутворення у гідратованому продукті. Водночас значний потенціал має мелене негашене вапно, гідратаційне тверднення якого може забезпечити високі експлуатаційні характеристики будівельних композитів з його використанням.

Аналіз останніх досліджень і публікацій

Одним із найважливіших принципів тверднення в'язучих систем є відповідність у часі інтенсивності взаємодії і процесу структуроутворення. Для кальцію оксиду у звичайних умовах характерна асинхронність, коли гідратоутворення випереджає процеси структуроутворення, що супроводжується значним розширенням системи та її руйнуванням. Збіг цих процесів відбувається під час гідратаційного тверднення негашеного вапна, коли перекристалізація портландиту не супроводжується розширенням, яке зумовлене тепловими чи об'ємними ефектами.

Умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення, вперше були встановлені Б.В. Осіним [1]. Водночас існує багато технічних проблем, які стримують широке впровадження в'язучих композицій з використанням негашеного вапна у сучасному будівництві. Зокрема, відсутня систематизація хімічних добавок, використання яких дає змогу створити умови для гідратаційного тверднення та забезпечити стабільні будівельно-технічні властивості виробів.

Згідно з закономірностями тверднення мономінеральних в'язучих систем [2], до яких належить негашене вапно, його суспензія з водою повинна перетворюватись у камінь за рахунок

кристалізації утвореного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, однак висока швидкість реакції CaO з водою призводить до руйнування структури. Ефективними прийомами, що забезпечують зменшення гідратаційної активності, є використання різних способів відведення тепла гідратації, а також добавок, які комплексно впливають на структуроутворення кальцію оксиду [3–5].

Під час гасіння вапна відбувається збільшення об'єму, яке пов'язане зі зростанням кількості пор і виникненням внутрішнього кристалізаційного тиску до 80...100 МПа, який призводить до руйнування бетону за підвищеного вмісту вільного CaO у портландцементному клінкері. Однак така негативна для бетонів властивість негашеного вапна може бути використана для одержання спеціальних цементів (розширних, напружених композицій з високою енергією розширення) [6].

Мета та завдання досліджень

Встановити умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна, та визначити раціональні напрямки його використання у штучних будівельних композитах різноматнітного призначення.

Експериментальні дослідження

Під час гідратації CaO відбувається перебудова щільнішої кубічної ґратки кальцію оксиду з утворенням шаруватої структури нижчої симетрії. Перебудова кристалічної ґратки CaO до менш щільної у $\text{Ca}(\text{OH})_2$ супроводжується зростанням молярного об'єму, що призводить до розширення вапна у 2,0...2,5 рази. Це супроводжується виникненням напружень, руйнуванням зерен CaO та подальшим каталітичним прискоренням реакції.

Необхідно зазначити, що гідратаційне тверднення негашеного вапна може відбуватися тільки за дотримання певних умов, зокрема обов'язковим є використання добавок сповільнювачів, відведення теплоти гідратації, що запобігає інтенсивному паровиділенню та руйнуванню структури.

На кінетику гідратації CaO впливає швидкість дифузії води у внутрішні прошарки зерен та подальше їх руйнування, що створює нові реакційні поверхні. Сповільнення реакції гідратації можливо досягнути за рахунок обмеження розширення тверднучої системи, що підтверджується результатами вимірювань температури гідратації CaO . У цих умовах час досягнення максимальної температури збільшується до 100 хв, а температура знижується до 60 °С. Отримані результати свідчать про те, що процес гідратації CaO сповільнюється за рахунок утворення щільних плівок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхні зерен вапна, які обмежують доступ води. Водночас значна кількість теплоти гідратації перетворюється в енергію розширення, про що свідчить збіг часу досягнення максимальної температури та величини самонапруження (рис. 1).

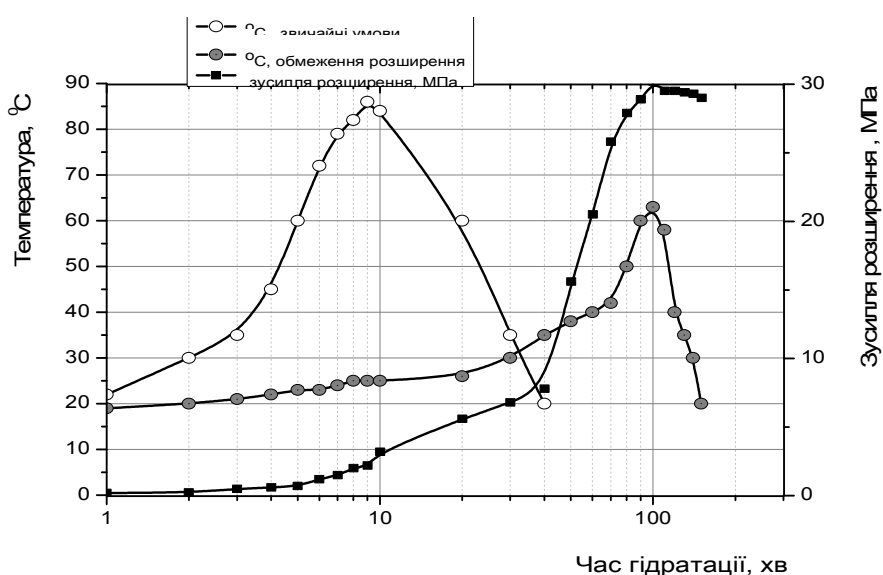


Рис. 1. Вплив умов гідратації CaO на кінетику зміни температури та зусилля розширення ($B/B=1,0$)

Величина самонапруження зростає за наявності поверхнево-активних речовин у результаті явищ адсорбційної пептизації. Адсорбційна пептизація посилюється у розчинах полісахаридів, зокрема, сахарози. Сахароза є слабкою кислотою і характеризується здатністю дисоціювати у лужному середовищі та утворювати комплексні солі. На основі аналізу діаграми дисоціації сахарози встановлено, що під час взаємодії з вапном вона утворює кальцій-сахарозні комплекси різного складу. Установлено, що у результаті цього зростає концентрація іонів Ca^{2+} у розчині, тобто утворення кристалітів портландиту відбувається за значних пересичень. За таких умов відсутній масоперенос продуктів гідратації, тобто переважає топомічний механізм гідратації, а накопичення портландиту на поверхні зерен СаО спричиняє розширення системи.

Адсорбційна пептизація спостерігається також під час вирощування кристалів портландиту методом зустрічної дифузії із NaOH та CaCl_2 у 2 % розчині сахарози. У звичайному середовищі утворюються кристали портландиту у вигляді добре розвинених гексагональних призм заввишки 500...1200 мкм. Упродовж 15...20 діб відбувається подальше їх укрупнення та зрощування у друзи та паралельні зростки. У розчині сахарози відбувається блокування росту кристалів портландиту, які утворюються у вигляді тонких пластинок завтовшки 100...150 нм і завширшки 0,5...1,0 мкм (рис. 2). За подальшої витримки відбувається їх з'єднання у агрегати кулеподібної форми діаметром 10...20 мкм.

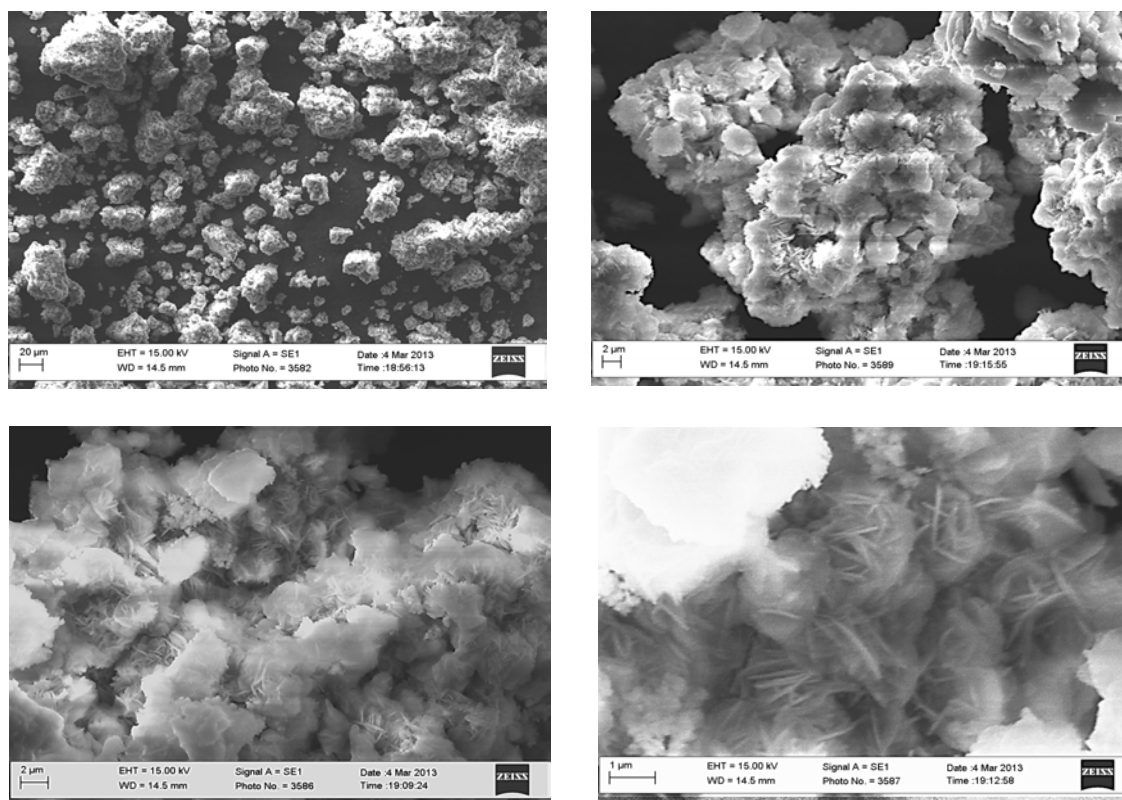


Рис. 2. Кристали портландиту, вирощені методом зустрічної дифузії у 2 % розчині сахарози

Згідно з розрахунками В.В. Капранова [7], високоекзотермічна реакція взаємодії кальцію оксиду з водою ($Q=1160$ кДж/кг СаО) включає цілий комплекс явищ, серед яких найбільш екзотермічним (78 % Q) є процес електронного переходу від O^{2-} до H^+ з утворенням груп OH^- , тобто процес протонізації аніонів кисню. При цьому зазначається, що для кінетики гідратації СаО характерні тільки періоди прискорення та сповільнення реакції. За даними ж [8], важливою характеристикою мономінеральних в'язучих є індукційний період, наявність якого зумовлює їхні високі реологічні властивості. Зазначимо, що використання хімічних добавок дає змогу змінити швидкість перебігу окремих стадій процесу гідратації СаО, зокрема створює умови для виникнення індукційного періоду.

Проведений аналіз впливу хімічних добавок на основі солей лужних та лужноземельних металів на процеси раннього структуроутворення негашеного вапна показав, що ці добавки можна розділити на дві групи. Перша група – це розчинні солі лужних металів з аніонами $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BO}_3]^{3-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, які сповільнюють гідратацію CaO у ранній період і забезпечують приріст міцності вапняного каменю. Таку саму дію проявляють важкорозчинні сполуки, добуток розчинності яких перевищує значення $\text{ДР} > 1 \cdot 10^{-5}$. До другої групи належать солі лужних та лужноземельних металів з аніонами $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{CO}_3]^{2-}$, $[\text{NO}_3]$, Cl , які вступають в обмінні реакції з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ або ж значно підвищують його розчинність, що приводить до збільшення швидкості взаємодії CaO з водою.

Фізико-механічні випробування вапняного каменю показали, що добавки фосфорної, кремнієвої, борної та сульфатної кислот та їх солей підвищують міцність на 50,0...150,0 % під час тверднення вапна в умовах відведення теплоти гідратації. Так, дослідження впливу підвищеної концентрації аніонів $[\text{SO}_4]^{2-}$ на ріст та морфологію кристалів портландиту показали, що у цих умовах портландит кристалізується у формі гексагональних пластин. Унаслідок утворення кристалів портландиту переважно пластинчастого габітусу зростає площа контакту між ними та величина дисперсійної складової сил Ван-дер-Ваальса, що приводить до збільшення фізико-механічних характеристик вапняного каменю. Під дією аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$ відбувається стиснення дифузійного шару та зменшується товщина прошарку води навколо колоїдних міцел $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і зростає величина міжмолекулярної взаємодії між кристалами портландиту. У результаті цього сповільнюється дифузія води у внутрішні капіляри зерен вапна, що відповідає індукційному періоду. Наслідком цього є зменшення швидкості гідратації CaO та його об'ємних деформацій, тобто процес відбувається за схемою гідратаційного тверднення із проявом в'язучих властивостей.

Встановлено, що найбільший приріст міцності вапняного каменю досягається під час використання як гіпсовмісного компонента фосфогіпсу, який комплексно впливає на процеси гідратаційного тверднення CaO . Відзначимо, що домішки фосфогіпсу (солі фторидної та кремнефторидної кислот) зменшують вміст вільного CaO , який може залишатись у камені за рахунок наявності грубих чи перепалених частинок вапна. Так, фізико-механічні випробування вапняного в'язучого з добавкою Na_2SiF_6 (рис. 3) показали, що після однієї доби тверднення у нормальних умовах та подальшого нагрівання у сушильній шафі протягом 3 год за температури $+50^\circ\text{C}$ спостерігається прямопропорційна залежність міцності від вмісту натрію кремнефториду.

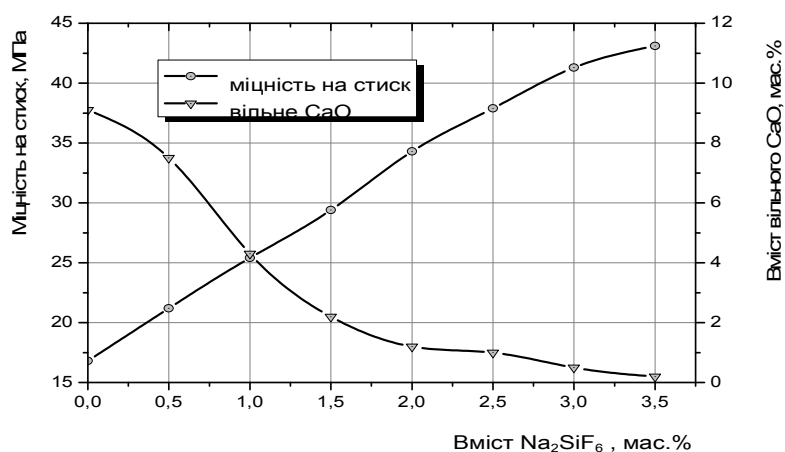


Рис. 3. Вплив добавки Na_2SiF_6 на міцність на стиск та вміст вільного CaO у в'язучому складі: 95,0 мас. % CaO + 5,0 мас. % гіпсу

Оскільки швидкість розчинення гіпсу визначається його питомою поверхнею, коефіцієнтом дифузії та товщиною дифузійного шару, механоактивація в'язучої системи негашене вапно – пуцоланова речовина – фосфогіпс дає змогу збільшити ступінь пересичення $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у період найбільшої швидкості гідратації CaO . Утворення кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ пластинчастого габітусу з високою питомою поверхнею за таких умов збільшує площу контакту з частинками пуцоланів, що інтенсифікує реакції утворення гідросилікатів позмінного складу.

Під час механоактивації зростає швидкість гідролізу кремнеземної складової у пуцоланах (опоки, горілої породи, цеоліту), що підтверджено зростанням значень рН-середовища та концентрації $\text{Si}(\text{OH})_4$ у водних суспензіях досліджуваних пуцоланів. Такі процеси змінюють будову поверхневого шару частинок пуцоланів, підвищуючи їх гідравлічну активність, а утворення гелеподібних фаз із гідросилікатів відіграє роль „амортизатора” та знижує напруження, що виникають у тверднучому портландитовому камені.

В'яжучі композиції, що складаються з будівельного гіпсу та підвищеної кількості негашеного вапна (25...35 мас.%), характеризуються сповільненими термінами тужавіння та тепловиділення. За таких умов відбувається гідратаційне тверднення вапна, що супроводжується зростанням міцності та водостійкості гіпсового каменю (рис. 4). Встановлено зростання на 25...35 % міцності та коефіцієнта водостійкості вапняно-гіпсового каменю за додаткового введення до його складу 0,35...0,75 мас. % борної кислоти. Це пояснюється зростанням площі контакту між кристалітами портландиту та гіпсу з утворенням додаткових міжмолекулярних зв'язків.

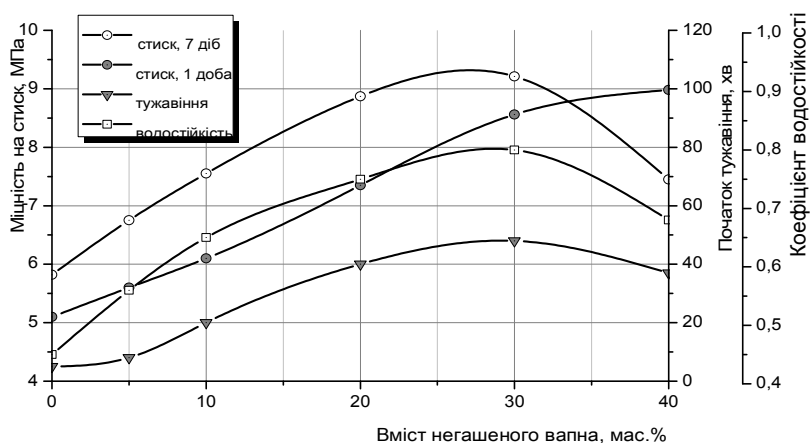


Рис. 4. Вплив негашеного вапна на терміни тужавіння та фізико-механічні властивості будівельного гіпсу

Електронно-мікроскопічним аналізом виявлено, що мікроструктура вапняно-гіпсового каменю характеризується наявністю гексагональних пластинок портландиту з розмірами від 1,5 до 5,0 мкм, що щільно прилягають до поверхні кристалів гіпсу. У вологих умовах $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ перекристалізується з утворенням паралельно орієнтованих агрегатів, що об'єднуються у суцільні маси дендритоподібної форми. Такий генезис мікроструктури сприяє зростанню механічної міцності та водостійкості каменю на основі вапняно-гіпсового в'яжучого. Згідно з даними мікрозондового рентгеноспектрального аналізу (рис. 5), концентрація CaO на поверхні кристалів $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ становить 44,2 %, водночас за стехіометрією вона повинна становити не більше 35,1 %. Це свідчить про локалізацію на поверхні гіпсу деякої кількості портландиту у вигляді тонкого прошарку із гексагональних кристалітів.

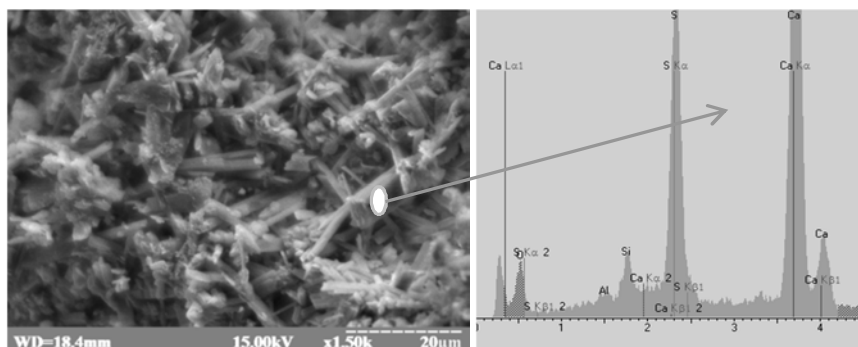


Рис. 5. Мікроструктура та рентгеноспектральний аналіз поверхні сколу каменю вапняно-гіпсового в'яжучого у віці 28 діб

На основі результатів досліджень гідратації СаО у розчинах полісахаридів розроблені способи отримання високоенергетичного розширеного компоненту на основі модифікованого кальцію оксиду. Встановлено, що у розчинах сахарози гідратація СаО відбувається переважно за топохімічним механізмом, який супроводжується зменшенням абсолютних розмірів мікрочастінок Са(ОН)₂ до 0,5...2,5 мкм, у результаті адсорбційної пептизації. У таких умовах величина розширення негашеного вапна під час гідратації є найбільшою.

Максимальне значення самонапруження цементних композицій з добавками негашеного вапна досягається, коли процеси структуроутворення портландцементу та розширення СаО збігаються у часі. Зменшення гідратаційної активності вапна здійснювалось за допомогою пасивування поверхні зерен СаО аморфною сахарозою, яка утворювалась за сумісного нагрівання вапна та сахарози за температури 160±10 °С. Під час нагрівання сахарози відбувається утворення нових сполук (моно- та поліолігосахаридів, похідних фурфуролу, карбонільних сполук та нижчих спиртів), які комплексно впливають на процеси гідратації СаО. Додавання термічно модифікованого вапна до рядового портландцементу дало змогу отримати розширення до 1,75 мм/м, наростання якого спостерігається до 14 діб тверднення. Композиції, що вміщують підвищену кількість модифікованого негашеного вапна (25...35 %), створюють напруження розширення до 2,0...3,5 МПа та можуть використовуватись для спеціальних видів будівельних робіт [7].

Висновок

Комплексне використання фізико-хімічних та технологічних прийомів зменшення активності негашеного вапна створює умови для його гідратаційного тверднення. Встановлено, що для проявлення в'язучих властивостей кальцію оксидом необхідна наявність індукційного періоду, який виникає за рахунок використання хімічних добавок та під час обмеження розширення системи. Утворення портландитового каркаса під час гідратаційного тверднення є важливим чинником для забезпечення необхідних будівельно-технічних характеристик композитам, що вміщують підвищену кількість негашеного вапна.

1. Осин Б.В. *Негашеная известь* / Б.В. Осин. – М.: Гос. изд. л-ры по стр. м-лам, 1954. – 370 с.
2. Сычев М.М. *Систематизация вяжущих веществ* // Журнал прикладной химии. – 1970. – № 4. – С. 758 – 763.
3. Саницкий М.А. *Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов*. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.
4. *Физико-химические основы формирования структуры цементного камня* / Л.Г. Шпынова, В.И. Чих, М.А. Саницкий и др.; под ред. Л.Г. Шпыновой. – Львов: Вища шк., 1999.
5. Саницкий М.А. *Концепция повышения эффективности использования негашеного вапна в строительных композитах* / М.А. Саницкий, Я.Б. Якимечко // *Будівельні матеріали і вироб.* – 2013. – №2. – С.4–7.
6. Якимечко Я.Б. *Про механізм розширення негашеного вапна* / Я.Б. Якимечко, Л.Я. Паращук, Н.І. Петровська // *Вісник НТУ "ХП" "Хімія, хімічна технологія і екологія"*. – 2010. – №22. – С.114 – 120.
7. Капранов В.В. *Твердение вяжущих веществ и изделий на их основе* / В.В. Капранов. – Челябинск, 1976. – 191 с.
8. Мчедлов-Петросян О.П. *Тепловыделение при твердении вяжущих веществ и бетонов* / О.П. Мчедлов-Петросян, А.В. Ушеров-Маршак, А.М. Урженко. – М.: Стройиздат, 1984. – 225 с.
9. Білобран Б.С. *Підсилення магістральних трубопроводів бандажами на розширеному бетоні* / Б.С. Білобран, Я.Б. Якимечко, С.Ф. Савула, Ю.В. Банахевич, Р.Я. Якимечко // *Науковий вісник Івано-Франківського НТУ нафти і газу*. – 2005. – № 3 (12). – С.97–102.