

УДК 666.94

*Хіта О.С., аспірант, кафедра хімічної інженерії,
Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент,
кафедра хімічної технології силікатів,
НУ «Львівська політехніка», м. Львів*

ВПЛИВ ДОБАВОК НА ВЛАСТИВОСТІ ГІДРАТНОГО ВАПНА

Постановка проблеми. Вапно є одним із найдавніших в'язучих, що використовується людством. Його взаємодія з водою вивчалась багатьма дослідниками [1, 2, 3]. Було встановлено велику кількість факторів, що впливають на швидкість гідратації кальцію оксиду та властивості кінцевих гідратів. Головний висновок із численних досліджень полягає в тому, що відразу при контакті СаО з водою починається його розчинення з наступним утворенням кальцію гідрооксиду. Умови його кристалізації та параметри гідратації залежать, в першу чергу, від виду вапна, яке умовно поділене на три види: м'яко-, середньо- та високовипалене [4]. Так, встановлено, що за умови однакової тонини помолу, для перетворення високовипаленого вапна в гідрат, потрібно набагато більше часу порівняно з м'яковипаленим [5]. Серед вторинних факторів, що впливають на процес гідратації СаО, слід виділити температуру реакційного середовища, рН розчину, наявність в ньому певних іонів та ін.

В практиці вітчизняного виробництва найбільша кількість вапна отримується в шахтних печах з твердих та середньої твердості вапняків, яке відноситься до середньореактивного вапна. Низькорективне або високовипалене вапно одержують в кільцевих печах, які теж експлуатуються в Україні. Більш глибоке вивчення хімізму взаємодії СаО з водою дозволить ціленаправлено регулювати процес гасіння вапна різних видів з метою отримання продуктів з різноманітними властивостями.

Як відомо, зміцнення вапняних сумішей відбувається за рахунок карбонатного тверднення. Швидкість карбонізації залежить від багатьох факторів, визначальним серед яких є розмір частинок Са(ОН)₂.

Мета роботи. Встановлення фізико-хімічних та технологічних параметрів одержання гідратного вапна, що характеризується високою здатністю до карбонізації.

Методи досліджень і матеріали. В якості матеріалів для дослідження використовували середньоактивне негашене вапно з вмістом активних СаО + MgO – 98,5% та часом гасіння – 5 хв. Мікроструктуру утвореного вапняного покриття досліджували з допомогою растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO-40. Визначення гранулометричного складу частинок проводилося за допомогою седиментаційного аналізу. Диспергування гідратного вапна здійснювалося на вібротехнічній установці тороїдального типу, за рахунок ударів лопатей об вапняне тісто.

Результати досліджень. За даними [6] на першій стадії гідратації вапна утворюються гексагональні кристаліти Са(ОН)₂, які симетрично заряджені двома диполями. За рахунок такої будови проходить їх взаємне притягування та утворення крупних пластинок. Пластинки Са(ОН)₂ оточені молекулами води, причому по мірі віддалення від ядра міцели, вода утримується дуже слабо, утворюючи дифузійну оболонку. Від розмірів дифузійної оболонки навколо частинок Са(ОН)₂ залежать кінцеві властивості вапняного тіста та каменю. Деякі добавки можуть змінювати стан колоїдних міцел, що впливає, в першу чергу, на реологічні властивості вапняного тіста. Вплив добавок також може проявлятися у зміні величини рН чи утворенні нових речовин в результаті взаємодії з продуктами гідратації вапна.

З метою моделювання умов гідратації вапна при різних значеннях величини рН і для регулювання розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ використовували розчини електролітів Na_2CO_3 і H_3BO_3 та розчин сахарози ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Використання Na_2CO_3 зумовлене його значним впливом на розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вибір H_3BO_3 пов'язаний з її здатністю утворювати буферні розчини при різному ступені полімеризації борат-іонів в залежності від значення рН середовища. Ця властивість безпосередньо не залежить від концентрації кислоти в розчині. Використання $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ широко відомо для проведення хімічного аналізу вапна та інших силікатів, як реагенту, що значно підвищує розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ у водних розчинах.

На рис.1 наведено результати визначення рН при гідратації вапна з добавками. Так, в 0,25% розчині Na_2CO_3 гідратація CaO проходить при високих значеннях рН (12,2...12,3). Аналогічний вплив має 0,125% розчин сахарози. При використанні 0,25% розчину борної кислоти рН протягом 15 хв знижується з 12,1 до 11,8 і надалі знаходиться в межах 11,9...12,0. Такий вплив H_3BO_3 можна пояснити утворенням на поверхні частинок вапна малорозчинних боратів кальцію різного складу, які впливають на кінетику процесу гідратації.

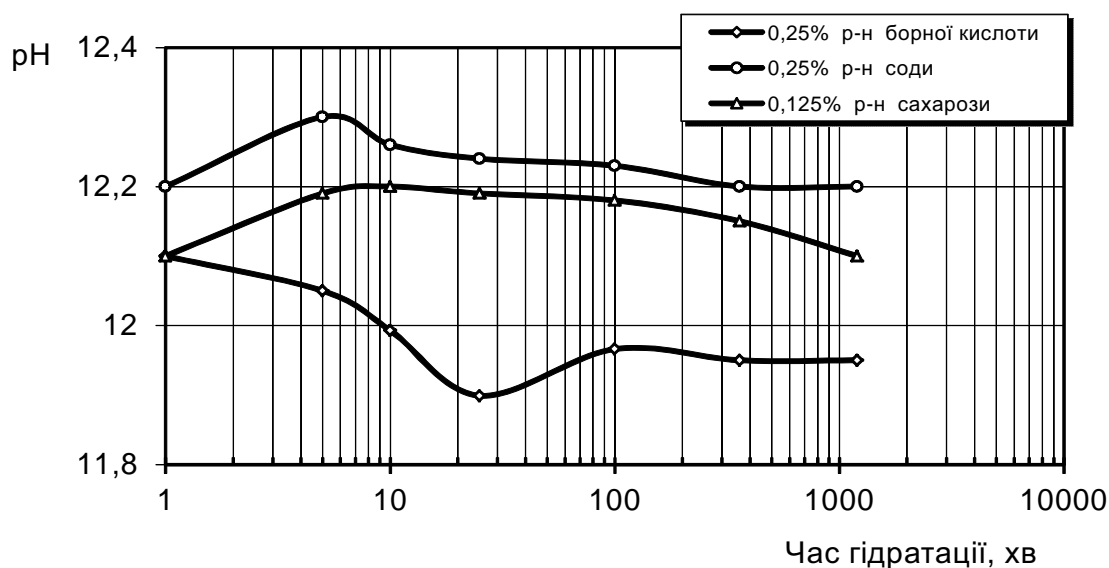


Рисунок 1 - Вплив виду добавок на зміну рівня рН в процесі гасіння вапна

Про механізм впливу добавок на процеси гідратації CaO можна судити за результатами вимірювань розчинності $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і температури реакційного середовища (рис.2). Як видно з наведених даних, між характером зміни температури і розчинності існує певна залежність. Так, початок зростання концентрації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в розчині борної кислоти співпадає в часі з максимумом температури, що пояснюється утворенням боратів кальцію різного складу при існуванні в розчині іонів $\text{B}(\text{OH})_4^-$ і Ca^{2+} . При підвищених температурах розчинність боратів кальцію зростає, що збільшує загальну концентрацію CaO в розчині.

Введення Na_2CO_3 знижує початкову концентрацію CaO до 0,39 г/л. Взаємодія CaO з водою проходить дуже інтенсивно і закінчується через 20 хв з максимальною температурою 72°C , при якій спостерігається деяке зростання розчинності гідрату, яке очевидно пов'язане з утворенням CaCO_3 в результаті взаємодії Na_2CO_3 і $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Одержані результати підтверджують наявність хімічної взаємодії H_3BO_3 і Na_2CO_3 з продуктами гідратації. Механізм впливу сахарози зумовлений явищами адсорбції на поверхні кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і гальмуванням їх росту.

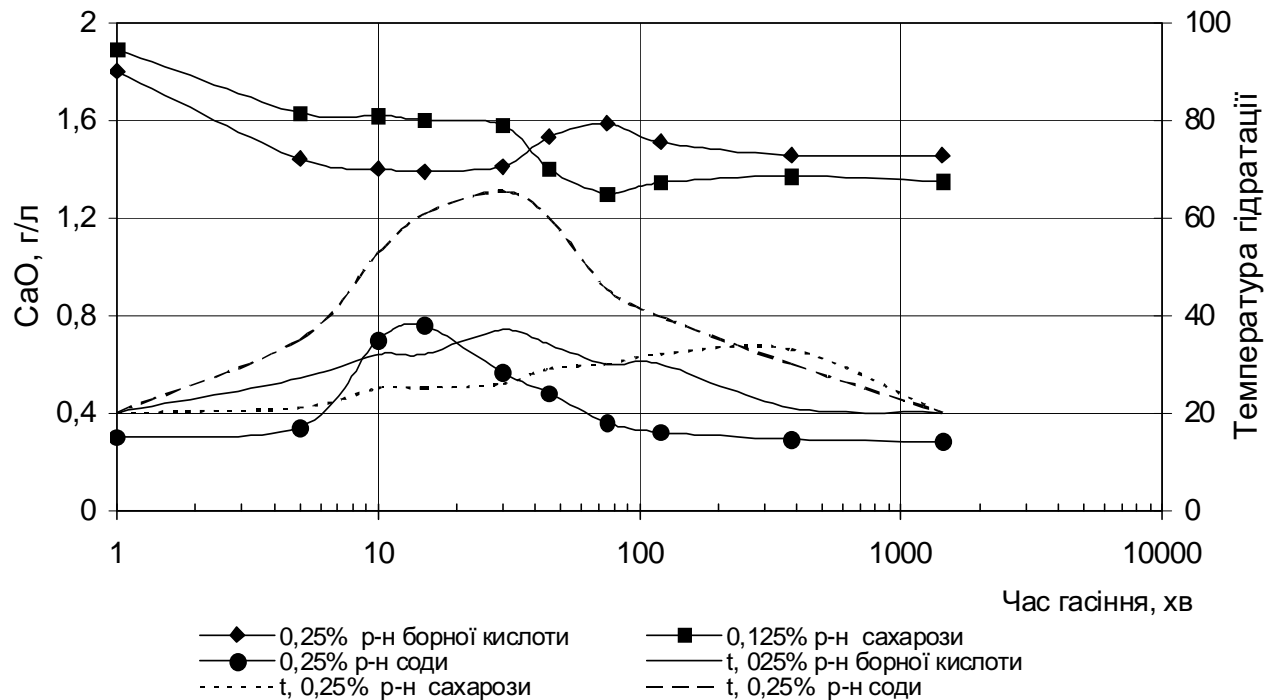


Рисунок 2 - Вплив добавок на розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та температуру гідратації CaO

В присутності $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ концентрація CaO падає з 1,8 г/л до 1,25 г/л. Причому, слід відмітити, що як борна кислота, так і сахароза дуже сильно сповільнюють швидкість взаємодії CaO з водою, знижуючи при цьому максимальну температуру до 33...35 °C.

Як показали проведені дослідження добавки H_3BO_3 , Na_2CO_3 , $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ змінюють фізико-хімічні умови гідратації вапна. Одним із результатів цього є зміна питомої поверхні кінцевого продукту. Питома поверхня є досить важливим критерієм фізичних властивостей гідратованого вапна, хоча розмір частинок не завжди співрозмірний з питомою поверхнею, бо велике значення також має і габітус кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Висока питома поверхня визначає хімічну активність, швидкість осідання суспензії, пластичність тіста. Питома поверхня пов'язана з виходом вапняного тіста (кількості гашеного вапна, що утворюється в результаті гасіння одиниці об'єму CaO). На рис.3 наведені результати визначень виходу вапняного тіста при гідратації CaO в досліджуваних розчинах. Як видно, всі добавки підвищують величину виходу вапняного тіста, причому найбільше значення досягається при використанні розчину сахарози. Це пов'язане з адсорбцією молекул $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ на поверхні зародків $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з утворенням водневих зв'язків, що в значній мірі гальмує ріст кристалів і призводить до значного зростання питомої поверхні кінцевого продукту.

Однією з причин нестабільності кальцію оксиду є його значна термодинамічна нестійкість, яка проявляється у великому тепловиділенні при гідратації і саморуйнуванні структури. На даний час досліджено велику кількість добавок – сповільнювачів гасіння CaO , які розтягують процес перетворення CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до декількох годин і навіть діб. Одним із ефективних сповільнювачів гідратації CaO являються моно- та полісахариди, однак механізм їх дії та вплив на фізико-механічні характеристики вапняного каменю вивчений недостатньо.

Характер впливу сахарози вивчався з допомогою методів електронної растрової мікроскопії, рентгенофазового аналізу (РФА), диференційно-термічного аналізу (ДТА) та ІЧ – спектроскопії. Зразки для електронномікроскопічних досліджень готувались у таблетованому виді із тонкомеленого негашеного вапна, яке характеризувалось повним проходженням через сито № 008. Тиск пресування становив 40,0 МПа. Для гідратації зразки занурювались

у 2% розчин сахарози, що відповідало водовапняному відношенню В/В=0,45. Спостереження у растровому електронному мікроскопі проводились через 5, 15 та 120 хв витримки у розчині сахарози. Паралельно проби досліджувались за допомогою ІЧ-спектрометра типу Specord 75 IR та дериватографа Q 1500-D.

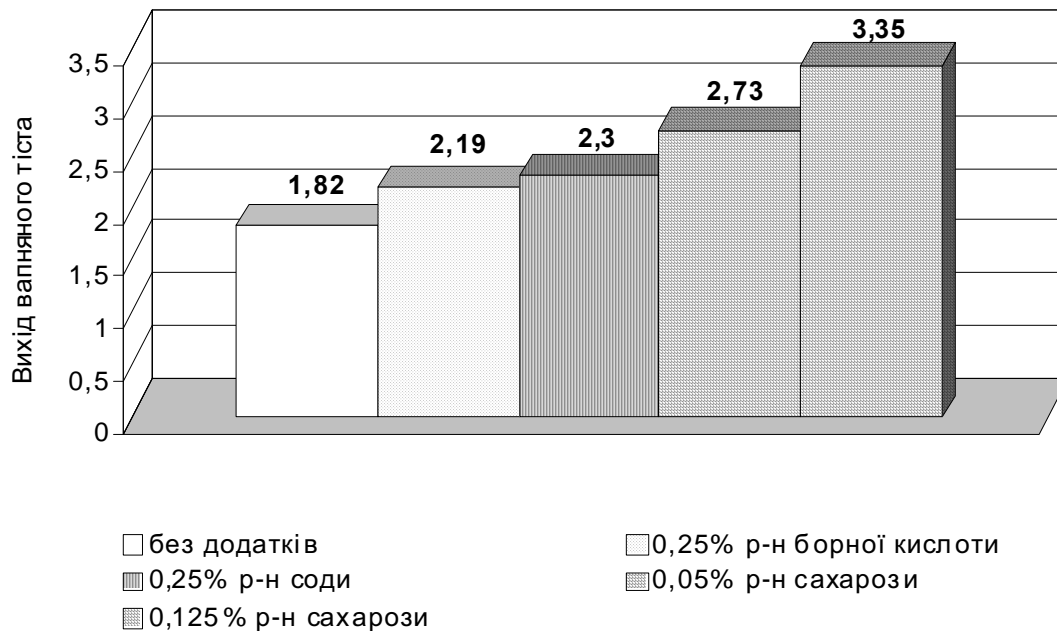
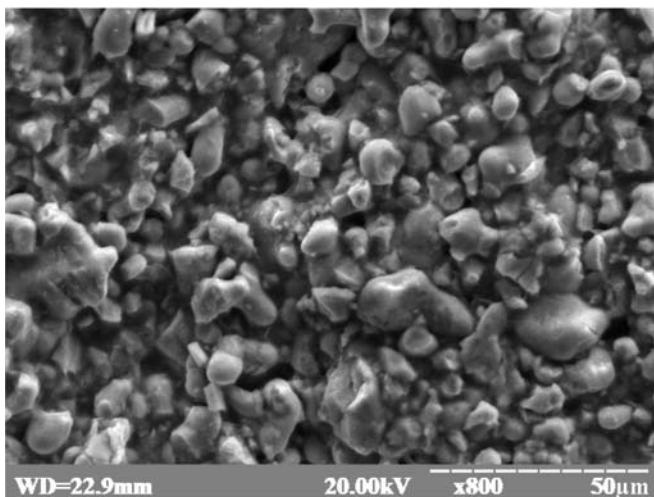
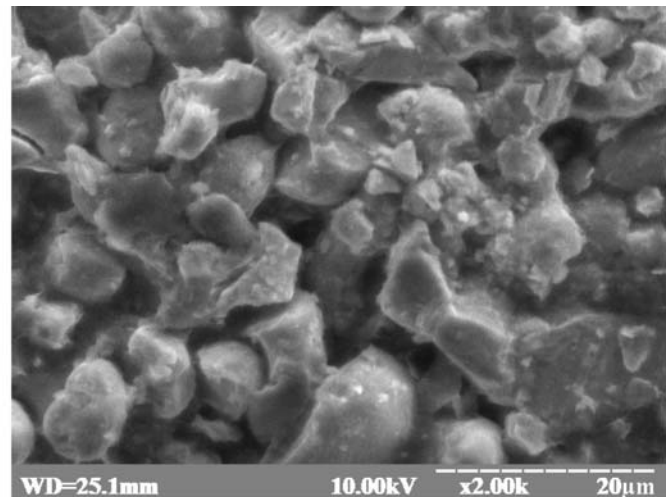


Рисунок 3 - Вплив додатків на вихід вапняного тіста

На рис. 4, 5 наведено мікрофотографії поверхні частинок вапна негідратованого та гідратованого різний період часу. Основна маса негашеного вапна – це частинки неправильної форми з розмірами від 5 до 30 мкм. Видно, що в процесі пресування пройшло часткове руйнування окремих частинок.



а



б

Рисунок 4 - Електронні мікрофотографії поверхні частинок негідратованого вапна

При вищій роздільній здатності (рис. 5,б) можна спостерігати велику кількість контактних поверхонь, які забезпечують міцність при стиску відпресованих зразків до 5,0...8,5 МПа. Слід відмітити, що негашене вапно має високу здатність до пресування, хоча природа взаємодії між окремими частинками CaO вивчена недостатньо.

На поверхні частинок оксиду кальцію можна спостерігати тонкий шар у вигляді лусочок розмірами 100...500 нм. Автори [4] стверджують, що цей шар складається з портландиту та кальциту, які утворюються в результаті дії водяної пари практично відразу ж після подрібнення кускового вапна.

При наявності води утворення рентгеноаморфних глобул $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відбувається безпосередньо на поверхні частинок CaO. Через 1-3 хв глобули об'єднуються в дрібні пластинки, які добре видно під електронним мікроскопом. Утворений шар спочатку повністю покриває частинки CaO та достатньо міцно з'єднаний з ними. Розмір пластинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дуже малий і може складати від 0,005 до 1 мкм. Якщо врахувати, що середній розмір фракції меленого вапна становить 2,5-10 мкм, то можна підрахувати, що навколо однієї частинки утворюється до декількох мільйонів новоутворень. Тобто, при гідратації CaO проходить диспергування, своєрідне хімічне розмелювання. Видимий об'єм твердої фази зростає як за рахунок збільшення абсолютного об'єму частинок, що утворюються в результаті хімічної реакції між CaO та водою, так і від збільшення кількості порот між ними. Слід відмітити, що об'ємний ефект залежить від швидкості гідратації вапна. Чим швидше реагує вапно з водою, тим більший видимий об'єм займають новоутворені частинки кальцію гідроксиду, оскільки вони не встигають рівномірно заповнити поровий простір. Приріст об'єму викликає появу диспергуючого тиску в поверхневих шарах. Оскільки вони щільно з'єднані з негідратованою поверхнею, то диспергуючий тиск зумовлює утворення мікротріщин в частинках вапна, які з'являються вже через 30 с гідратації. Їх розширення до критичних розмірів та збільшення загальної кількості призводить (рис. 5, а) до каталітичного прискорення реакції, що проявляється в наявності температурного максимуму на кривій гасіння. Сахароза посилює диспергування частинок CaO. За даними [7], сахароза, адсорбуючись на поверхні кристалів, послаблює, а потім розриває зв'язки в кристалі по площинах спайності чи в термодинамічно нестійких ділянках. Це призводить до руйнування кристалічної ґратки, в результаті чого кінцевий продукт гідратації CaO в сахарозі характеризується високою питомою поверхнею.

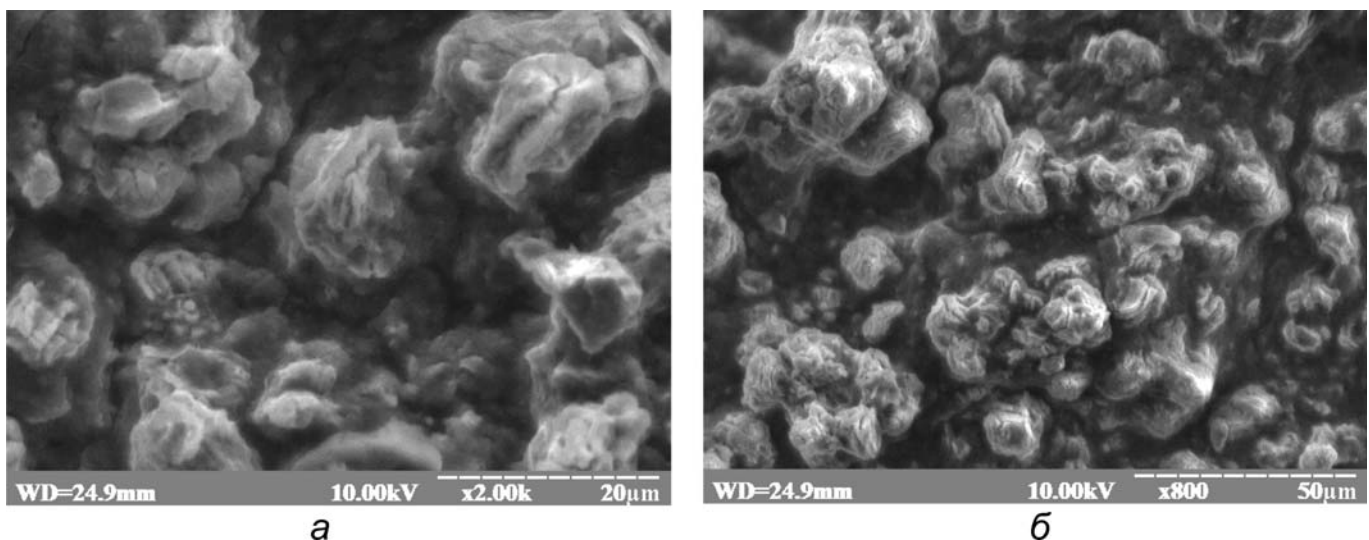


Рисунок 5 - Електронні мікрофотографії поверхні частинок CaO, гідратованого у розчині сахарози: а – 5 хв; б – 120 хв

Додаткове диспергування гідратного вапна проводили вібромеханічною обробкою в спеціальній установці. Головним елементом такої установки є робоча камера тороїдального типу, в якій розташовані активаційні лопаті. Коливання камери здійснюється навколо осі з частотою 50 Гц та амплітудою 5-10 мм.

Визначення гранулометричного складу седиментаційним методом за допомогою фотометра КФК-3 (рис. 6). Диференціальні функції розподілу розміру частинок для досліджуваних зразків вапна показують, що найбільш імовірний радіус частинок для вапна, обробленого у вібраційній установці, становить 0,967 мкм, а для вапна, отриманого в присутності сахарози і без неї, відповідно 1,947 та 1,994 мкм.

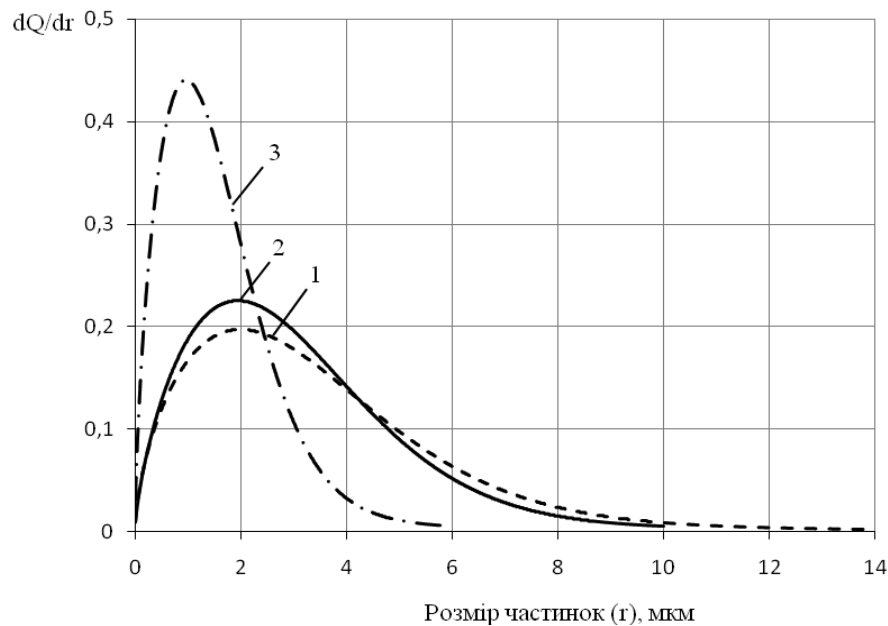


Рисунок 6 - Диференціальні функції розподілу розмірів частинок для гідратного вапна, отриманого гасінням: 1 – у воді; 2 – в розчині сахарози; 3 – в розчині сахарози з додатковою віброобробкою

Аналіз отриманих даних дозволяє зробити висновок, що використання сахарози під час гідратації CaO забезпечує отримання вапна з підвищеною дисперсністю. Додаткова обробка вапна у вібраційній установці в 2,0-2,5 рази зменшує розмір частинок. Варто зазначити, що вапно, отримане гасінням CaO у воді, є полідисперсним, складається з частинок різної крупності. Віброактивоване вапно характеризується практично монодисперсними частинками.

Водоутримувальна здатність – важлива технологічна характеристика будівельних сумішей, зокрема вапняних. За рахунок підвищення дисперсності гідратного вапна можна досягнути збільшення цього показника. Дослідження показали (рис. 7), що найменша швидкість випаровування води характерна для поверхні, виготовленої на основі віброактивованого гідратного вапна з добавкою 1% сахарози. Це пояснюється тим, що в результаті віброобробки різко зменшується розмір частинок Ca(OH)₂ та зростає питома поверхня, що підвищує здатність утримувати воду.

Високодисперсне вапно має здатність утримувати значно більшу кількість води, ніж звичайне, завдяки великій питомій поверхні. Результати дослідження показують, що вапняне покриття отримане гасінням вапна у розчині сахарози та з подальшою віброобробкою, має значно вищу водоутримувальну здатність, ніж покриття отримані на основі вапна загашеного у воді та розчині сахарози.

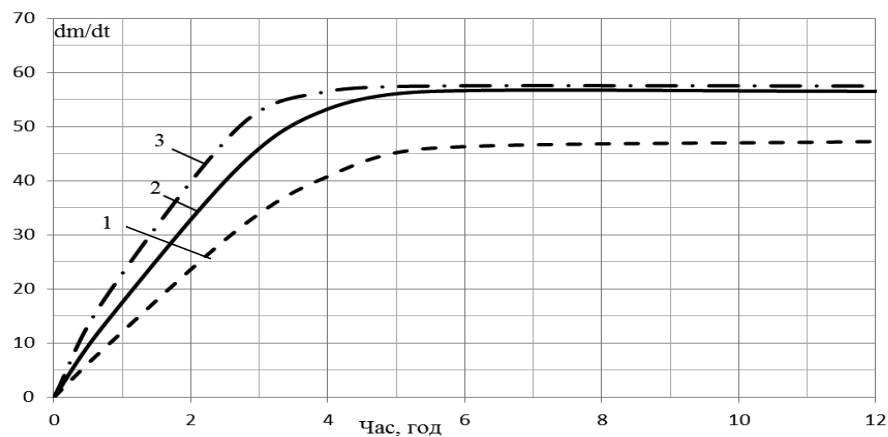


Рисунок 7 - Кінетика втрати вологи вапняного покриття на основі вапна загашеного:
1 – в 1%-му розчині сахарози з подальшою віброобробкою; 2 – в 1%-му розчині сахарози; 3- у воді

Карбонізація вапняного каменю представляє собою складні структуро-хімічні процеси, що проходять у багатокомпонентній системі. Причому участь у цих процесах беруть тверда, рідка та газоподібна фази [8]. Швидкість перетворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 для різних видів вапна вивчали на зразках вапняного каменю у вигляді кубиків із ребром 1 см, які після 24 год твердіння помістили в термостат, де підтримувалися такі теплові умови: температура 20 ± 2 °C та відносна вологість $40 \pm 4\%$. Ступінь карбонізації визначали за результатами зміни маси зразків (рис. 8). Встановлено, що карбонізація зразків, виготовлених зі звичайного гідратного вапна, проходить зі змінною швидкістю впродовж 80 днів (рис. 8, крива 1). Ступінь карбонізації зразків на віброактивованому вапні з добавкою 1% сахарози є значно нижчою (рис. 8, крива 2). Причому процес перетворення гідроксиду в кальцит практично зупиняється, незважаючи на присутність у системі сахарози, яка являється ефективним каталізатором карбонізації вапна.

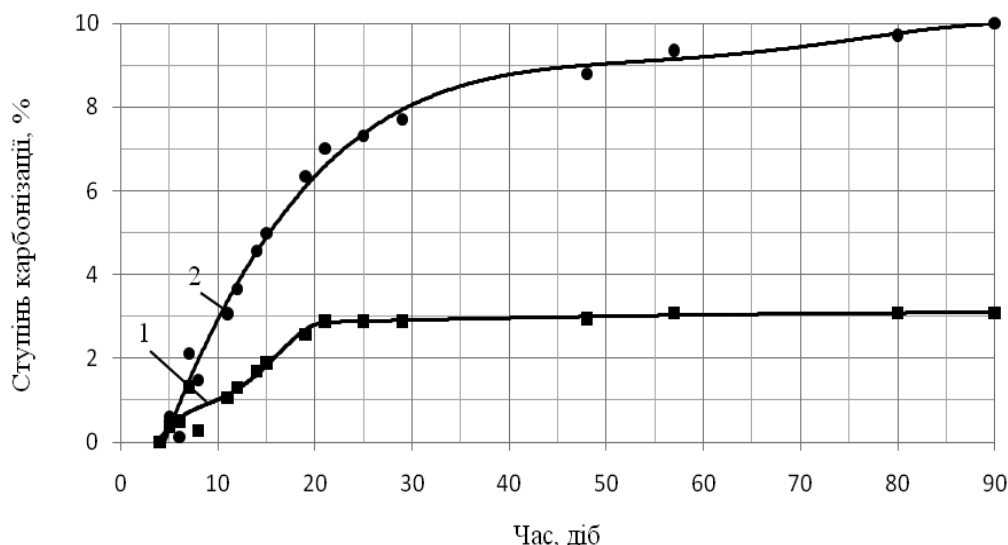


Рисунок 8 - Кінетика карбонізації загашеного вапна:
1 – в 1%-му розчині сахарози з подальшою віброобробкою; 2 – у воді

З метою встановлення причин, що пояснюють різну швидкість карбонізації зразків, проведено електронно-мікроскопічні дослідження поверхневих шарів вапняного покриття (рис. 9) та поверхонь перпендикулярних зламів (рис. 10).

Поверхня каменю зі звичайного вапна утворена ущільненими кристалами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 9, а). Можна спостерігати також поодинокі кристали кальциту у вигляді листоподібних утворень з розміром 1-2 мкм. На поверхні вапняного каменю з віброактивованого вапна (рис. 9, б) виявлено суцільне покриття із пластинчатих частинок CaCO_3 неправильної форми розміром 10-15 мкм. Причому в місцях контакту між ними спостерігається утворення великої кількості кристалітів кальциту у вигляді видовжених листоподібних форм. Взаємне їхнє проростання зміцнює поверхневий шар та надає йому блиску.

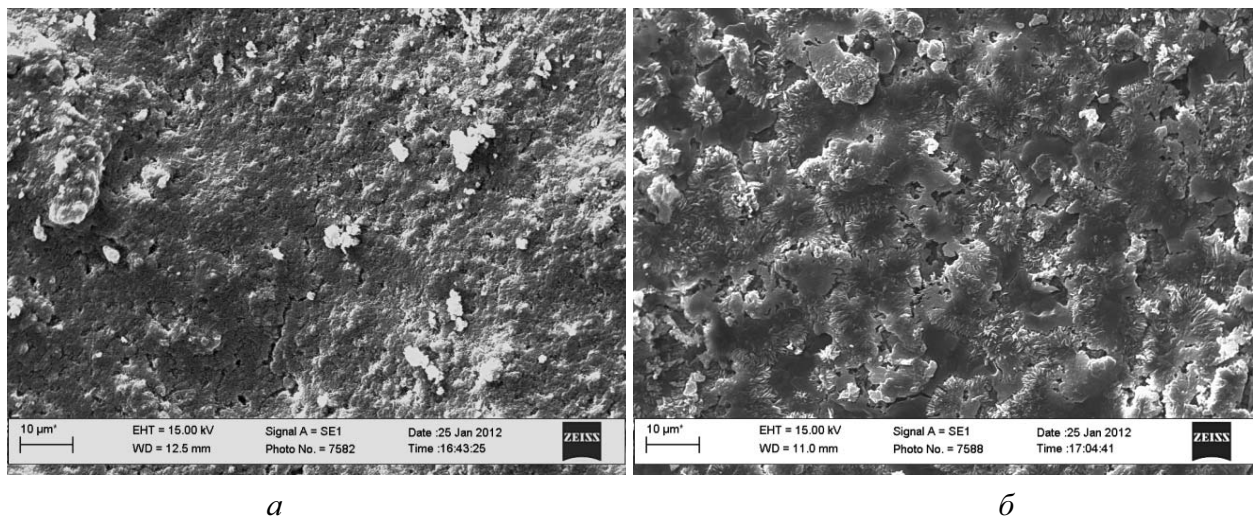


Рисунок 9 - Мікрофотографії поверхні вапняного каменю, що тверднув 1 добу:

а – на основі гідратного вапна;

б – на основі віброактивованого вапна з додатком 1% сахарози

Для структури поверхневого шару вапняного каменю на гідратному вапні характерна підвищена пористість (рис. 10, а). причому кристали кальциту утворюються по всій товщині шару у вигляді листоподібних та дендритних утворень.

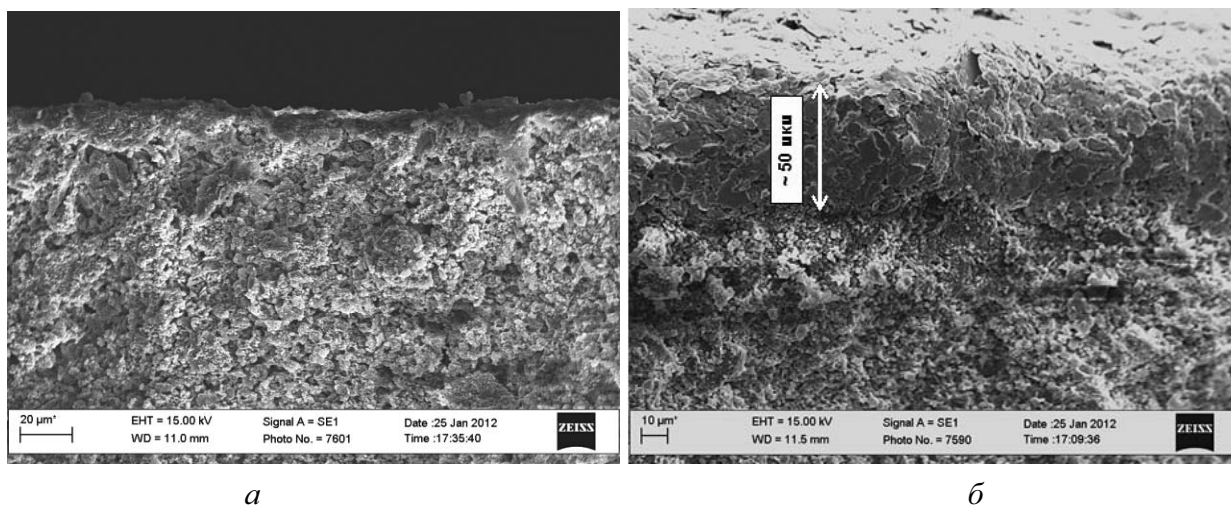


Рисунок 10 - Мікрофотографії поверхні зламу вапняного каменю, що тверднув 1 добу:

а – на основі гідратного вапна; б – на основі віброактивованого вапна з додатком 1% сахарози

На поверхні зламу каменю на основі віброактивованого вапна можна виділити два прошарки (рис. 10, б). Зовнішній прошарок товщиною близько 50-60 мкм утворений пластинами кальциту, які щільно упаковані та з'єднані між собою у суцільний моноліт. В нижньому прошарку кількість кристалів моноліту набагато менша, однак його щільність набагато вища, ніж у каменя на звичайному гідратному вапні.

На основі високоактивного гідратного вапна розроблені склади натуральних вапняних фарб, що не вміщують плівкоутворювальних полімерних добавок, диспергаторів та антисептиків. Основні складові таких фарб: гідратне вапно, високодисперсний карбонатний наповнювач, пігмент. Дослідження показали, що утворення міцної поверхні, стійкої до стирання та дії води проходить протягом першої доби після нанесення фарби. Поверхня фарбового покриття характеризується високою білизною та блиском. Отримані вапняні фарби можуть використовуватись як всередині приміщень, так і для покриття фасадів будинків.

Висновки

Фізико-хімічні дослідження показали, що в результаті використання добавок, які змінюють кінетику гідратації CaO, зростає дисперсність гідратного вапна та його здатність до карбонізації. Віброобробка вапняного тіста зменшує розмір частинок за рахунок руйнування крупних кристалітів, що утворюються в результаті взаємного притягування заряджених диполів Ca(OH)₂. Отримане високодисперсне вапно характеризується високою швидкістю карбонізації та може бути використане для отримання вапняних шпаклівок, сумішей та фарб.

ЛІТЕРАТУРА

1. Serris E. Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction / E. Serris, Favergeon, L, Pijolat, M [та ін.] // Cem. and Concr. Res. – 2011. – Vol. 41, Issue 10. – P.1078-1084.
2. Фиалков Ю.Я. Растворитель как средство управления химическим процессом / Ю.Я.Фиалков. – Л.: Химия, 1990. – 231 с.
3. Осин Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В.Осин, В.А.Ульянова, В.В.Волкова // Изв. вузов. Строительств и архитектура. – 1973. – №10. – С.73-76.
4. Oates J.A.H. Lime and Limestone. - Weinheim: Wiley-VCH, 1998. – 169 p.
5. Wolter A. The kinetics of the hydration of quicklime / A.Wolter, S.Luger, G.Schaefer // Cement Lime Gypsum. – 2004. – N8. – P. 60–68.
6. Hydration of high-calcium quicklime with methanol-water mixtures [Електронний ресурс] / Kantiranis, Nikolaos // Construction and Building Materials – 2003. – Volume 17, Issue 2. – P. 91-96. – Режим доступу до журн. : <http://www.highbeam.com/doc/1G1-97233100.html>.
7. Киреев Ю.Н. О взаимодействии минералов портландцементного клинкера с растворами сахара / Ю.Н.Киреев, Л.Л.Нестерова, И.Г.Лугинина // Цемент и его применение. - №4. – 1999. – С. 19-21.
8. Любомирский Н. В. Термодинамическое обоснование искусственной карбонизации извести / Н.В. Любомирский // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2010. – вип. № 38. – С. 426-431.