

УДК 666.94

Шепінько А.І., аспірант, Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент, Кафедра хімічної технології силікатів, Волошинець В.А., доктор хімічних наук, професор Кафедри фізичної хімії, Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів, Україна

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ МОДИФІКОВАНОГО ГІДРАТНОГО ВАПНА ДЛЯ ТОНКОШАРОВИХ ПОКРИТТІВ

© Андрій Шепінько, Ярослав Якимечко, Владислав Волошинець

У роботі встановлено технологічні параметри одержання гідратного вапна, що характеризується високою дисперсністю. Встановлено, що найбільш активне гідратне вапно можна отримати під час гасіння тонкомеленого СаО у розчинах гідроксилвмісних органічних речовин.

Постановка проблеми. Розширення діапазону використання вапняних будівельних матеріалів і виробів на їх основі можливе за рахунок підвищення їх експлуатаційних властивостей: міцності, водостійкості, морозостійкості. Покращити ці властивості матеріалів і виробів на основі вапна можна при використанні полімерних складників різного призначення та створенням умов, за яких досягається максимальна швидкість карбонізації вапна.

Основні напрямки покращення властивостей гідратного вапна пов'язані з одержанням частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ якомога менших розмірів аж до колоїдних, що в кінцевому випадку підвищує його здатність до карбонатного тверднення. У роботі [1] досліджували вплив розміру частинок вапна на ступінь карбонізації. Так доведено, що при збільшенні ступеня дисперсності вапна у два рази, значно збільшується міцність та експлуатаційні характеристики матеріалу на його основі. При цьому поверхня виробу покривається товстою оболонкою карбонату кальцію.

На даний час існують різні методи одержання високодисперсного гідратного вапна. Особливе місце займають конденсаційні способи, що ґрунтуються на отриманні перенасичених розчинів речовини дисперсної фази у дисперсійному середовищі з подальшим виділенням його у вигляді частинок колоїдних розмірів. Їх реалізують додаванням різної природи речовин до вапна, що гаситься. Такі методи не вимагають великих капіталовкладень, проте, водночас, є ефективними і простими у впровадженні.

Органічні речовини, додані до вапна, що гаситься, можуть значно сповільнювати процес гідратації СаО і кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [2]. До них в першу чергу відноситься фенол, лактоза, рафіноза, мурашина кислота та інші. Зроблено висновок, що в основі механізму сповільнення гідратації СаО лежить процес гальмування росту зародків кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ органічними сполуками.

Запропоновано метод одержання високодисперсного вапна, який полягає в гасінні СаО в розчині меласи (0,2 – 3,3%) і витримуванні його до остигання розчину. Надалі отриману масу промивають водою у кількості 0,25-0,6 л на 1 кілограм вихідної сировини [3].

У роботі [4] кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отримували у вигляді гексагональних пластинок з розміром 0,1 - 0,3 мкм шляхом гідратації СаО за температури 10...40 °С у присутності 1 ...5% солі металу II або VIII групи і сильної кислоти чи 1...10 % суміші цієї солі з 2- і 3-атомним спиртом.

Слід зазначити, що відомі методи характеризуються значною складністю та не дозволяють отримати гідратне вапно високої активності.

Мета роботи. Дослідити вплив гідроксилвмісних органічних сполук на процес одержання високоактивного гідратного вапна для тонкошарових покриттів та визначити оптимальні умови проходження процесу гідратації CaO за їх наявності.

Об'єкт досліджень. Об'єктом дослідження було порошкоподібне гідратне вапно. Для приготування гашеного вапна в роботі використовували негашене кальцієве вапно без добавок (фірма виробник – *Tradical*, Польща), властивості якого приведені у таблиці 1. Отже, згідно стандарту ДСТУ Б В.2.7-90-99, що наведені (див. табл. 1), використовуване в роботі негашене вапно відноситься до вапна II сорту.

Таблиця 1

Властивості негашеного вапна

Хімічний склад	Паспортні дані партії негашеного вапна, % масовий	Нормативні технічні умови згідно ДСТУ Б В.2.7-90-99 для сорту		
		1	2	3
CaO	92,85			
CaO + MgO, активне не менше, %	88,61	90	80	70
MgO	0,52			
CO ₂ , не більше %	3,24	3	5	7

Результати досліджень. Модифіковане гідратне вапно отримували шляхом гідратації CaO з водою за наявності гідроксилвмісної органічної речовини. Для дослідження було вибрано три сполуки: сахароза (C₁₂H₂₂O₁₁), глюкоза (C₆H₁₂O₆) та гліцерин (C₃H₈O₃). Структурні формули їх молекули представлені на рис.2.

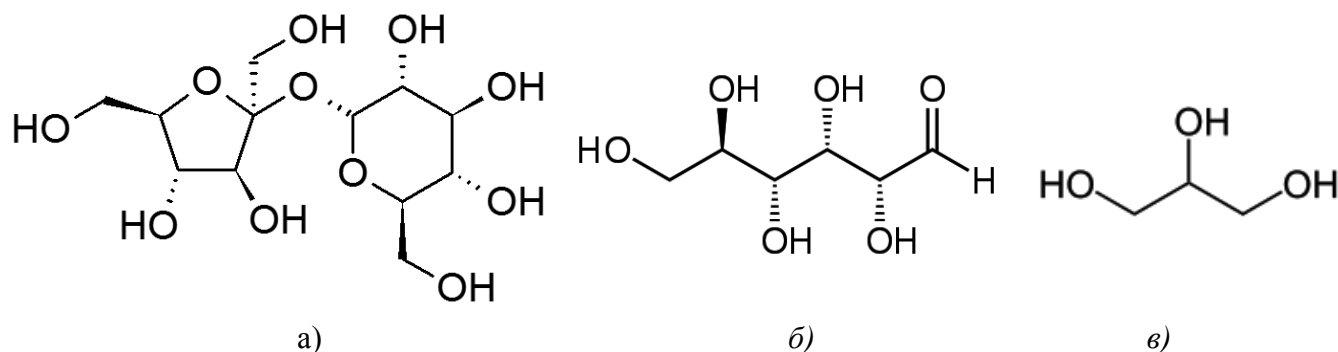


Рисунок 2. Структурна формула молекул:
а) сахарози б) глюкози в) гліцерину

Сахароза (C₁₂H₂₂O₁₁) (рис.2, а) – дисахарид з молекулярною масою 342 г/моль, який під час нагрівання з водою під дією ферментів піддається гідролізу, розкладається на дві молекули моносахаридів (глюкозу та фруктозу).

Глюкоза (C₆H₁₂O₆) (рис.2, б) – моносахарид з молекулярною масою 180 г/моль, що не піддається гідролізу та не розщеплюється водою на простіші вуглеводи. Глюкоза отримується при гідролізі полісахаридів крохмалю і целюлози (під дією ферментів або мінеральних кислот).

Гліцерин (C₃H₈O₃) (рис.2, в) – трьохатомний спирт з молекулярною масою 92 г/моль. Чистий гліцерин являє собою прозору, безбарвну, дуже густу, в'язку, без запаху, важчу за воду і неутруйну солодкувату на смак рідину.

Гасіння вапна проводили за відсутності тепловідведення у посудині Дюара (В/Т = 2) з різним вмістом добавок. Вплив концентрації органічних сполук на час гідратації CaO представлено

у вигляді графіка на рис.3. При гасінні вапна в розчині сахарози на кривій можна виділити дві ділянки. При збільшенні концентрації сахарози до $26,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л зростає час гідратації CaO (ділянка 1), в подальшому із збільшенням вмісту додатку час гасіння зменшується (ділянка 2). На відміну від кривої 1 крива 2 в початковий період зростає незначно, проте після досягнення певного вмісту глюкози відбувається своєрідний стрибок часу гасіння вапна. Так, до прикладу, в діапазоні концентрацій $29,3 \cdot 10^{-3} - 41,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л час гідратації зростає на 164 хв. Надалі із збільшенням вмісту глюкози крива 2 зростає незначно. Гасіння вапна в присутності гліцерину (крива 3) не дали позитивного результату, оскільки час гідратації вдалося збільшити час гасіння на 7 хв при концентрації додатку $73,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

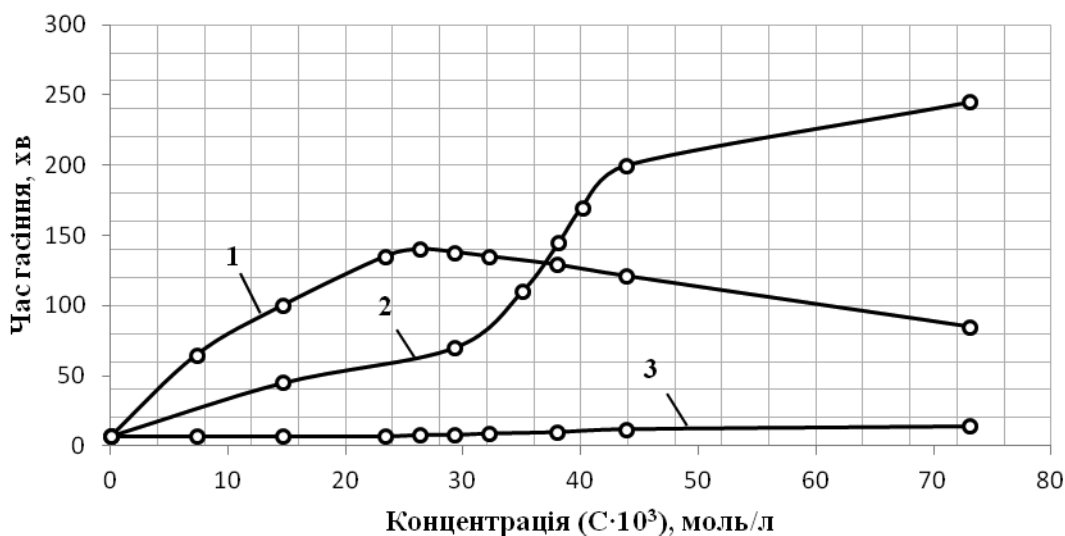


Рисунок 3. Вплив концентрації на час гасіння вапна:
1- сахарози; 2- глюкози; 3- гліцерину;

Сахароза, глюкоза та гліцерин здатні утворювати сполуки кальцію, які є добре розчинні у воді, на відміну від Ca(OH)₂, розчинність якого складає лише 0,165 г на 100 г води за 20 °С. При цьому, під час гідратації CaO завдяки розчиненню таких сполук концентрація іонів Ca²⁺ зростає, що призводить до зменшення розчинності новоутвореного Ca(OH)₂, а відтак, згідно з принципом Ле Шательє, - до зменшення швидкості взаємодії негашеного вапна з водою [7]. У початковий період гідратації вапна на поверхні зерен CaO утворюється щільний шар, який складається з адсорбованої гідроксилвмісної органічної речовини та невеликої кількості новоутвореного Ca(OH)₂. За таких умов ускладнюється дифузія молекул води до центру частинки і швидкість реакції зменшується, що відповідає індукційному періоду. Проте молекули гідратного вапна з поверхні зерен CaO повільно переходять в розчин, за рахунок градієнту концентрацій, що створює умови для проникнення води в нижчі шари частинки вапна. Таке явище забезпечує все більше накопичення гідратного вапна в об'ємі, обмеженого вищесказаною оболонкою. Наступає момент, коли щільний зовнішній шар розривається, за рахунок розклиненої дії накопиченого Ca(OH)₂, і відбувається значне пришвидшення хімічної реакції.

Визначення розміру частинок та фракційного складу системи здійснювали седиментаційним аналізом з використанням торсійної ваги. На тверду частинку, що осідає в рідкому середовищі, окрім гравітації діють сили, спрямовані в протилежному напрямку – опір рідкофазного середовища та Архімедова сила. Відтак швидкість або інтенсивність осідання частинок зумовлюватиметься результатною дією цих сил.

Відомо, що згідно з законом Стокса сила опору (F_T) рухові сферичної частинки в рідині описується залежністю:

$$F_T = 6\pi\eta r u = \nu u \quad (1)$$

де $V_u = 6\pi\eta r$ – коефіцієнт тертя; η – в'язкість рідини; r – радіус частинки; u – швидкість руху частинки.

Окрім цього, на частинку діє сила F_c , що спричиняє її рух вниз, яка дорівнює різниці між вагою частинки (P) та Архімедовою силою (F_A):

$$F_c = P - F_A = V(\rho - \rho_0)g = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g \quad (2)$$

де V – об'єм частинки; ρ – густина частинки; ρ_0 – густина дисперсійного середовища, g – прискорення сили земного тяжіння.

Результати визначення зміни маси осаду із часом осідання подані у вигляді графіка на рис.5. Як видно з графіка вапно, що гасили без додатків має найбільші частинки, оскільки час осідання суспензії набагато менший, ніж для зразків, одержаних в розчинах гідроксилвмісних органічних сполук (крім гліцерину). Розмір частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ отриманого гасінням вапна в розчині гліцерину незначно відрізняється від розміру частинок для зразка 1, так як криві знаходяться на близькій відстані і практично співпадає час осідання, що становить 11 та 13 хвилин відповідно. Найкращі результати отримані для вапна, загашеного у розчинах сахарози та глюкози.

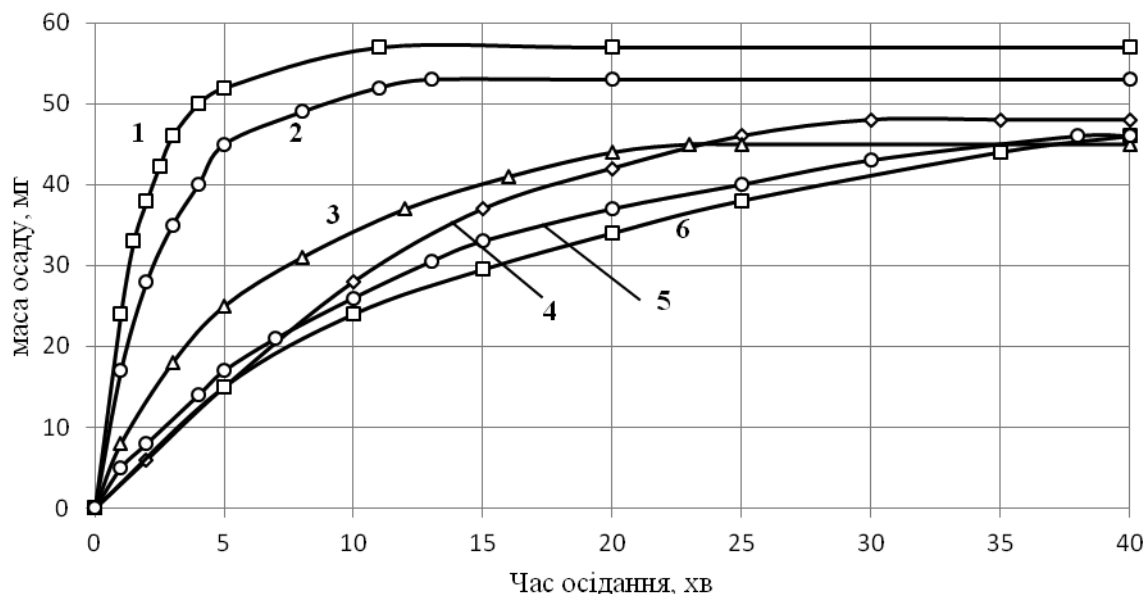


Рисунок 4. Залежність маси осаду від часу синдементатції вапна, одержаного у розчині:

1- без додатків; 2- гліцерину ($73,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 3- глюкози ($29,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 4 –глюкози ($73,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 5 –сахарози ($29,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л); 6 –сахарози ($73,1 \cdot 10^{-3}$ моль/л)

Як результат взаємодії CaO з водою в присутності гідроксилвмісної органічної сполуки є модифіковане гідратне вапно, основною перевагою якого над іншими є підвищена реакційна здатність, зумовлена меншими розмірами зерен $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Вирішальне значення в отриманні такого активного вапна має органічна сполука, вплив якої під час гідратації CaO пояснюється уповільненням росту кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за рахунок протікання процесу в умовах гомогенного зародкоутворення. Таке явище має місце при високому пересиченню, необхідному для утворення центрів кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ через неможливість обростання уже існуючих кристалів, покритих адсорбційною оболонкою [5].

Мікрофотографії поверхні вапняного каменю на основі гідратного вапна та на основі високодисперсного вапна представлені на рис. 5.

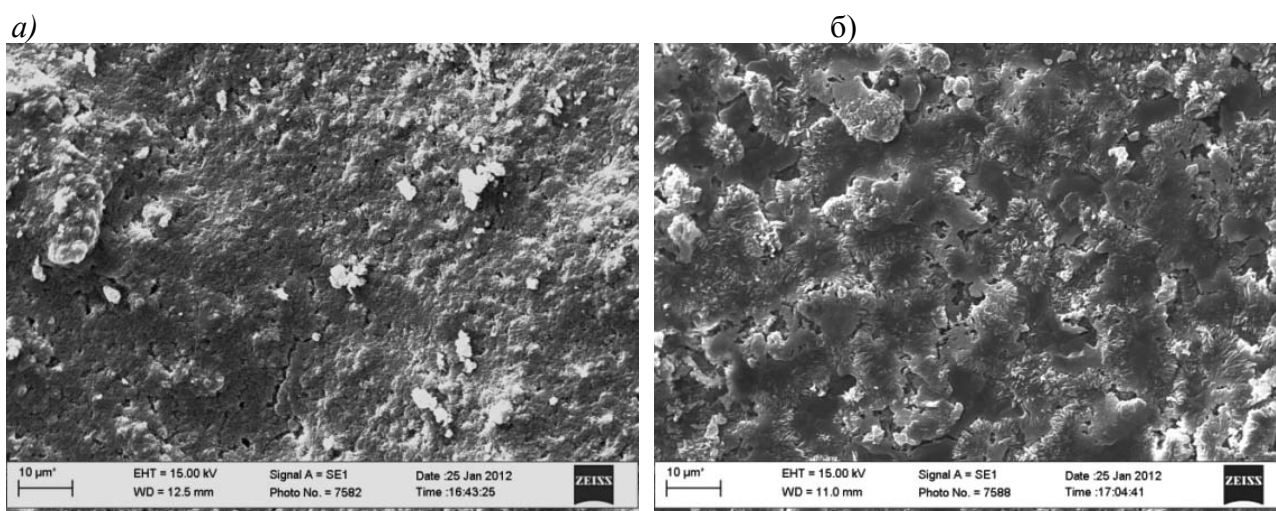


Рисунок 5. Мікрофотографії поверхні вапняного каменю:
а – на основі гідратного вапна; б – на основі високодисперсного гідратного вапна

Поверхня каменю зі звичайного вапна утворена ущільненими кристалами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 5, а). Можна спостерігати також поодинокі кристали кальциту у вигляді листоподібних утворень з розміром 1-2 мкм. На поверхні вапняного каменю з високодисперсного вапна (рис. 5, 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.

Висновки. Виконані дослідження дали можливість стверджувати, що збільшення ступеня дисперсності гідратного вапна якісно впливає на експлуатаційні характеристики матеріалів, за рахунок інтенсивної карбонізації в початковий період тверднення. Досліджено вплив гідроксилвмісних органічних сполук на процес одержання високоактивного гідратного вапна. Встановлено, що найкращі результати спостерігаються для вапна, одержаного гасінням CaO в розчині сахарози.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хіта О.С., Шепінько А.І. Дослідження карбонатного тверднення тонкошарових вапняних покриттів//Вісник НУ «Львівська політехніка». Хімія, технологія речовин та їх застосування. – Львів. - 2012. - №726.
2. P. F. G. Banfill. Precipitation of calcium hydroxide in the presence of organic compounds//Journal of Materials Science Letters.-1986. – 33.
- 3 Пат. 2081072 Российская Федерация, С04В2/06. Способ получения гашеной извести / Придатко Ю.М., заявитель и патентообладатель Ярославский государственный технический университет. – 94001226/03; заявл. 13.01.1994; опубл. 10.06.1997.
4. Пат.58193494 Япония,С04В24/00. Способ изготовления пластинчатого гидроксида кальция/ Танака Хирокадзу; заявл. 18.10.1983;опубл.15.05.1983.
5. Иванова Е.В. Влияние углеродов на процессы структурообразования и химического взаимодействия в пастах индивидуальных минералов портландцемента : автореф. Дис. Канд. Хім. Наук: спец. 02.00.11. Колоїдна хімія . Моск. Гос. Ун-т им. Ломоносова. – М. – 1985. – 24 с.