

портландцемента – 27 %) и максимальное расширение интервала технологической пригодности в соответствии с удлинёнными сроками схватывания до 10 часов. Наблюдается замедление темпа нарастания прочности образцов без снижения конечной прочности к 28 суткам твердения.

В результате проведенных исследований установлена возможность совместного использования тиосульфата натрия и казеина для создания комплексной добавки.

Список литературы: 1. Саницький М.А. Модифіковані композиційні цементи / М.А. Саницький, Х.С. Соболю, Т.Є. Марків. – Львів: Львівська політехніка, 2010. – 130 с. 2. Методи випробування цементу. Частина 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об'єму (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007. – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).

References: 1. Sanitskiy M.A. Modifikovani kompozitsiyni tsementi (Modifikovani kompozitsiyni cementing) / M.A. Sanitskiy, H.S. Sobol, T.E. Markiv. – Lviv: Lvivska politehnika, 2010. – 130 p. (in Ukrainian). 2. Metody vyprobuvannja cementu. Chastyna 3. Vyznachennja strokiv tuzhavlennja ta rivnomirnosti zminy ob'jemu (EN 196-3:2007, IDT): DSTU EN 196-3:2007. – [Chynnyj vid 2007-02-05]. – Kyiv: Derzhspozhyvstandart Ukrainy, 2007. – 8 s. – (Nacional'nyj standart Ukrainy). (in Ukrainian).

Поступила (Received) 23.11.15

УДК 661.842.23:666.92

В.П. ШАПОРЕВ, д-р тех наук, проф., НТУ «ХПИ»,
И.В. ПИТАК, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
М.И. ВАСИЛЬЕВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

К ВОПРОСУ О ХАРАКТЕРЕ СВЯЗИ ВОДЫ В ГИДРОКСИДЕ КАЛЬЦИЯ

Проанализированы процессы получения гидроксида кальция двумя способами. Изучены физико-химические свойства получаемого продукта, определен температурный режим на последних стадиях процесса. Рекомендован режим сушки для удаления физически связанной воды в интервале температур 105 – 120 °С. Доказано, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, удаление которой происходит в интервале температур 120 – 360 °С.

© В.П. Шапоров, И.В. Питак, М.И. Васильев, 2015

Ключевые слова: гидроксид кальция, сушка, паста, структура, вода, влага, физико-химические свойства, термогравиметрические кривые.

Согласно литературным данным [1 – 3], гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) может быть получен двумя способами:

- гашением извести избыточным количеством воды до известкового молока, отделением пасты гидроксида кальция с последующей ее сушкой;
- гашением извести до гидроксида кальция, минуя стадию известкового молока («сухой» гидратацией).

При этом физико-химические свойства получаемого продукта в значительной степени определяются температурным режимом на последних стадиях процесса.

Рекомендуемый режим сушки для удаления физически связанной воды находится в интервале температур 105 – 120 °С.

При воспроизведении процесса в лабораторных условиях установлено, что сушка в указанном интервале температур не дает возможности получить продукт с высоким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хотя количество нежелательных примесей было минимальным.

Основываясь на работах [4], было сделано предположение о различном характере связи воды в $\text{Ca}(\text{OH})_2$, полученном различными способами.

С целью проверки предположений были проведены опыты.

Как известно [5], в отличие от других методов, дериватографический метод позволяет четко разграничить все виды воды, присутствующей в гидроксиде кальция. Этот метод позволяет четко разграничить все виды воды, присутствующей в гидроксиде кальция.

Математическая модель. Исследования проводились на дериватографе OD-102 (МОН, Венгрия). Термическому разложению подвергался гидроксид кальция, полученный указанными выше способами. Дериватограммы снимали в интервале температур 20 – 1000 °С со скоростью повышения температуры 10 град/мин. Масса образца составляла 150 – 200 мг. Для исключения диффузионного торможения на стадии отвода газообразных продуктов реакции нами использовались тарельчатые платиновые тигли.

ИК-спектры снимали на инфракрасном спектрометре HR-10 фирмы Карл Цейс.

Результаты дериватографических исследований гидроксида кальция приведены на рисунках 1 и 2.

Анализ термогравиметрических кривых гидроксида кальция, полученно-

го первым способом (рис. 1), показывает, что, кроме физической влаги, которая испаряется при нагревании до 120 °С, образец содержит до 3 % адсорбированной воды, удаление которой происходит при 120 – 360 °С.

Эти данные свидетельствуют о том, что молекулы адсорбированной воды связаны достаточно прочно с субмикроскопическими частицами $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Наиболее вероятно, что вода, выделившаяся при температуре до 120 °С, связана в соединение по типу $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, а в интервале температур 120 – 360 °С по характеру связи приближается к гидратной воде кальциевого гидрата типа $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дериватографический анализ гидроксида кальция, полученного по второму способу (рис. 2), показал, что пик на кривой ДТА в интервале температур 120 – 360 °С почти отсутствует.

Это значит, что при получении гидроксида кальция, минуя стадию известкового молока, создаются благоприятные условия для образования продукта с высоким содержанием $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

В интервале температур 400 – 600 °С (рис. 1 и рис. 2) происходит разложение гидроксида кальция, что характеризуется соответствующим эффектом; в интервале температур 700 – 800 °С наблюдается разложение CaCO_3 , содержащегося в гидроксиде.

Для однозначного определения характера связи воды в пасте $\text{Ca}(\text{OH})_2$ нами была исследована зависимость скорости удаления воды от давления паров воды, которое достигало 5,3 – 99,9 кПа,

Целью исследований было обнаружение эффекта Топли-Смита (Т-С), сущность которого состоит в характерном изменении скорости процесса с увеличением давления паров воды ($P_{\text{H}_2\text{O}}$): скорость сначала снижается, а затем повышается, достигая максимального значения, и снова снижается до нуля при достижении равновесного давления [6].

Эффект Т-С наблюдается только для процессов дегидратации, т.е. процессов выделения кристаллизационно-связанной воды ($n\text{H}_2\text{O}$).

В наших исследованиях эффект Т-С удалось обнаружить при температурах 135 – 140 и 265 – 285 °С и давлении паров воды 18,5 – 19,9 кПа.

Следует отметить, что аналогичный эффект наблюдается и на кривых ДТG (рис. 1 и рис. 2) в виде характерного изменения по типу символа w .

Согласно этим кривым, скорость выделения кристаллизационной воды ($n\text{H}_2\text{O}$) вначале возрастает, затем по достижении определенного давления диссоциации резко замедляется и впоследствии вновь возрастает.

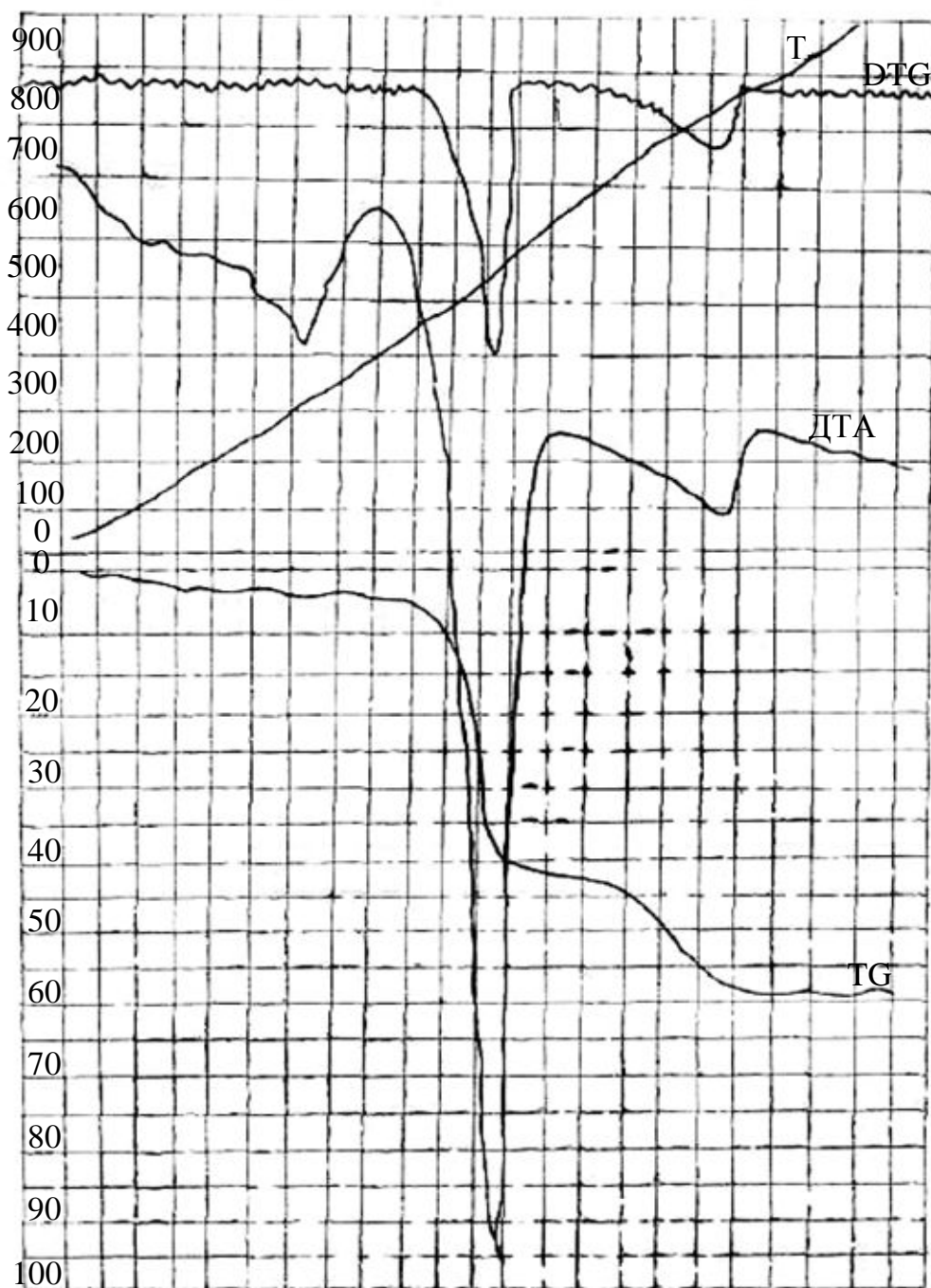


Рис. 1 – Дериватограмма гидроксида кальция, полученного гашением извести избыточным количеством воды до известкового молока.

Возникновение эффекта для данного случая можно объяснить тем, что при низких значениях давления паров при выделении из кристалла $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вода может адсорбироваться на стенках капилляров и ее удаление через эти каналы молекулярных размеров замедляется.

После минимума на кривой DTG количество воды становится достаточным для того, чтобы вызвать формирование кристаллического продукта за счет процессов образования и роста зародышей.

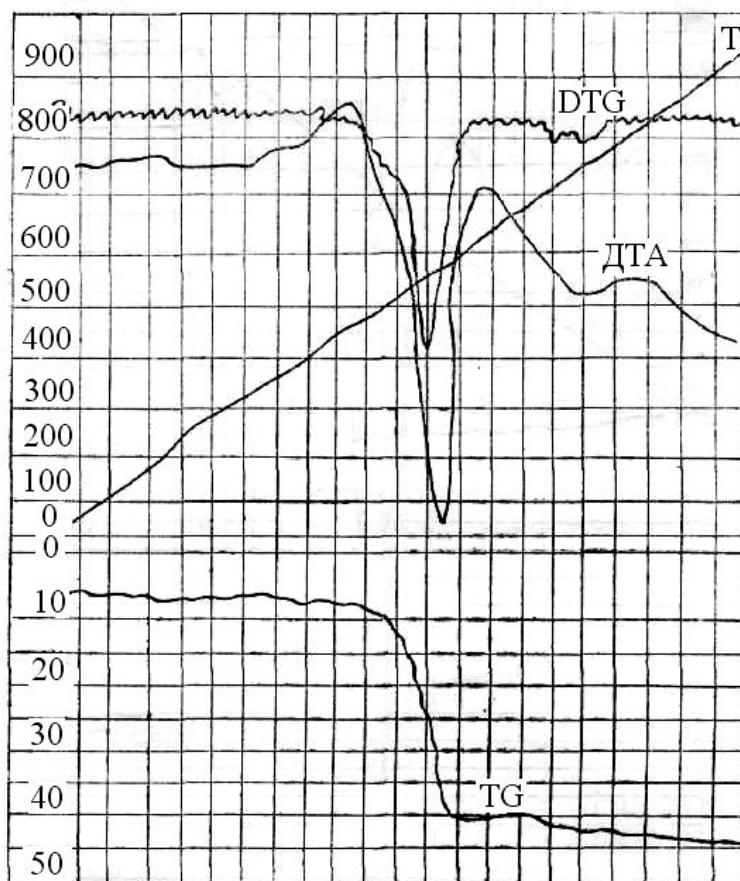


Рис. 2 – Дериватограмма гидроксида кальция, полученного «сухой» гидратацией извести.

Рекристаллизация сопровождается возникновением каналов, трещин и пор, через которые легко удаляется вода, что вызывает ускорение реакции.

При более высоких значениях P_{H_2O} увеличение скорости обратной реакции приводит к постепенному уменьшению скорости удаления воды до нуля, характерному для равновесного состояния.

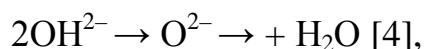
Таким образом, наблюдение эффекта Топли-Смита позволяет с достаточной достоверностью считать, что выделившаяся в интервале температур 120 – 360 °С вода входит в структуру кристаллогидратов, и формула имеет вид $Ca(OH)_2 \cdot nH_2O$ [6].

Обработка кривых DTG и ДТА по методу Горовица-Мецгера позволила определить энергию активации процесса выделения nH_2O , которая составляет около 60 – 70 кДж/моль.

Как уже отмечалось, после выделения кристаллизационной воды в интервале 430 – 560 °С наблюдается выделение воды из гидроксидов.

В этом процессе, как и в предыдущем (дегидратации) выделяется вода, однако продуктом разложения является гидроксид кальция.

Выделение воды из гидроксидов отличается от дегидратации кристаллогидратов; тем, что ее выделению предшествует химическое взаимодействие между анионами по типу:



которое происходит на реакционной границе раздела.

На протекание такого прогресса требуются несколько большие затраты энергии, что отражается на значении энергии активации: она повышается до 134 кДж/моль.

Выводы.

Полученное значение энергии активации очень близко к значению теплоты разложения $\text{Ca}(\text{OH})_2$, равному 125 кДж/моль.

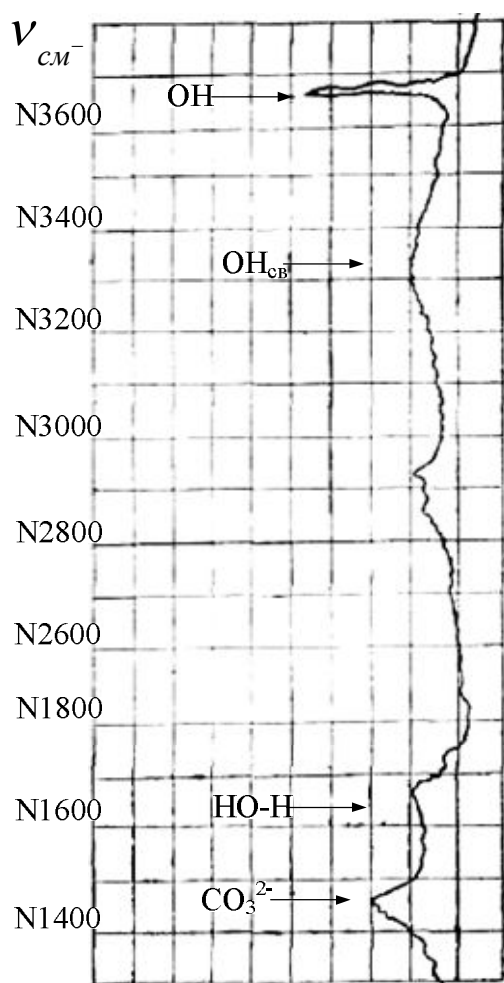


Рис. 3 – ИК-спектр гидроксида

ИК-спектр гидроксида кальция, приведенный на рисунке 3, подтверждает образование гидратных форм, отличных от $\text{Ca}(\text{OH})_2$, например, $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом, результаты проведенных исследований показали, что в гидроксиде кальция, полученном сушкой пасты после ее выделения из известкового молока, кроме физически связанной воды, имеется адсорбционно-связанная вода по типу $\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, удаление которой происходит в интервале температур 120 – 360 °С.

Список литературы: 1. Овечкин Е.К. Разработка технологии производства высокодисперсного карбоната кальция / Е.К. Овечкин // Работы по технологии производства наполнителей и адсорбентов минерального происхождения. – 1963. – Т. 15. – С. 19 – 64. 2. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Раишнович. – М.: Стройиздат, 1965. – 240 с. 3. Жаров Е.Ф. Механизм гидратации CaO и MgO / Е.Ф. Жаров // Известие ВУЗов. – 1981. – Т. 24, № 5. – (Серия: Химия и химическая технология). – С. 608 – 611. 4. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести / Р.С. Бойнтон. – М.: Стройиздат, 1972. – 239 с. 5. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – [2-е изд. доп.].

– М.: Наука, 1969. – 360 с. **6.** Браун М. Реакции твердых тел / М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей. – М.: Мир, 1983. – 360 с.

References: **1.** Ovechkin E.K. Razrabotka tekhnologii proizvodstva vysokodispersnogo karbonata kal'tsiya (Development of technology for the production of finely divided calcium carbonate) / E.K. Ovechkin // Raboty po tekhnologii proizvodstva napolniteley i adsorbentov mineral'nogo proiskhozhdeniya. – 1963. – Vol. 15. – P. 19 – 64. (in Russian). **2.** Butt Yu.M. Tverdenie vyazhushchikh pri povyshennykh temperaturakh (Hardening binders at elevated temperatures) / Yu.M. Butt, L.N. Rashkovich. – Moscow: Stroyizdat, 1965. – 240 p. (in Russian). **3.** Zharov E.F. The mechanism of the hydration of CaO and MgO / E.F. Zharov // Published by Ivanovo State University of Chemistry and Technology. – 1981. – Vol. 24, № 5. – (Series: Chemistry and chemical technology). – P. 608 – 611. **4.** Boynton R.S. Khimiya i tekhnologiya izvesti (Chemistry and technology of lime) / R. Boynton. – Moscow: Stroyizdat, 1972. – 239 p. (in Russian). **5.** Berg L.G. Vvedenie v termografiyu (Introduction to Thermography) / L.G. Berg. – [2-e izd., dop.]. – Moscow: Nauka, 1969. – 360 p. (in Russian). **6.** Braun M. Reakcii tverdykh tel (Reactions of Solids) / M. Braun, D. Dollimor, A. Galvej. – М.: Mir, 1983. – 360 p. (in Russian).

Поступила (Received) 20.10.15

УДК 666.972.125 : 666.64-492.3

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
М.І. РИЩЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,
Л.О. МІХЕЄНКО, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
В.В. ЦОВМА, канд. техн. наук, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
К.С. БЕЗУГЛА, студ., НТУ «ХПІ»

ТЕХНОЛОГІЧНІ ПАРАМЕТРИ ОТРИМАННЯ ЛЕГКОГО КЕРАМЗИТУ МЕТОДОМ ЕКСТРУЗІЇ

Розроблені технологічні параметри отримання легкого керамзиту на основі слабоспучуваної глинистої породи. Визначений вплив зусилля формування на характеристики спучування керамзитових гранул, отриманих екструзійним методом при пластичному способі переробки маси. Встановлений оптимальний режим випалу керамзитових гранул з нормативними показниками технічних властивостей. Отримано дуже легкий керамзит однорідної форми і різних розмірів для його застосування як заповнювача керамзитобетонів та у вигляді теплоізоляційних засипок, використовуваних в енергоефективному будівництві.

Ключові слова: легкий керамзит, легкотопка глина, мазут, екструзійний метод формування, заповнювач для легких бетонів, насипна теплоізоляція.

Постановка проблеми. Основою сучасного індустріального будівництва є легкі бетони, які характеризуються середньою густиною не вище 1800 кг/м³

© Л.П. Щукіна, М.І. Рищенко, Л.О. Міхеєнко, В.В. Цовма, К.С. Безугла, 2015