

Тимашев В. В., Савельев В. Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. 8. Иванова В. П., Касатов Б. К., Красавина Т. Н., Розина Е. Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974.

УДК 666.94.946

Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТИ ГІДРАТАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ НЕГАШЕНОГО ВАПНА ЗА НАЯВНОСТІ АНІОННИХ ГРУП $[\text{SO}_4]^{2-}$

© Якимечко Я. Б., Чеканський Б. Б., 2016

Встановлено фізико-хімічні та технологічні фактори, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна. При використанні сповільнювачів гідратації CaO на основі вуглеводнів спостерігається явище адсорбційної пептизації. Розроблено опти-мальні склади вапняно-гіпсових в'язучих, що характеризуються підвищеною водостій-кістю. Встановлено, 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. Отримано дані впливу негашеного вапна на терміни ту-жавіння будівельного гіпсу та встановлено умови гідратаційного тверднення негаше-ного вапна.

Ключові слова: негашене вапно, гідратаційне тверднення, адсорбційна пептизація, будівельний гіпс, портландит.

Ya. Yakymechko, B. Chekanskyi

THE HYDRATION HARDENING FEATURES OF QUICKLIME IN THE PRESENCE ANIONIC GROUPS $[\text{SO}_4]^{2-}$

© Yakymechko Ya., Chekanskyi B., 2016

Physic-chemical and technological factors under which hydration hardening of quicklime happens, were established. Phenomenon of adsorption peptization takes place when CaO hydration retarders based on hydrocarbons are used. Optimum compositions of lime-gypsum binders, which are characterized by high water resistance, were designed. It is established that additives of phosphoric, silicic, boric and sulfuric acids and their salts enhance strength for 50.0...150.0 % during lime hardening in the conditions of removal of heat of hydration. Data of influence of quicklime on timing of hardening of building gypsum was received and conditions of hydration hardening of quicklime were established.

Key words: quicklime, hydration hardening, adsorption peptization, building gypsum, portlandite.

Постановка проблеми. Будівельне вапно поширене в народному господарстві, причому не лише в будівництві, але і в інших галузях. Це пов'язано з тим, що воно є місцевим в'язучим, а сировинні матеріали (вапняки хімічного та органічного походження, крейда, доломітизовані вапняки, доломіти) є найпоширенішими породами та зустрічаються у всіх регіонах України.

Аналіз ринку [1] показує, що найбільшу кількість негашеного вапна використовують для виробництва автоклавних виробів (силікатна цегла й газосилікат) та в дорожньому будівництві для закріплення ґрунтів. Значні обсяги негашеного вапна йдуть на виготовлення тампонажних розчинів, що надає їм здатності до розширення [2]. Негашене вапно вводять до сухих сумішей для зменшення усадочних деформацій при влаштуванні наливних підлог [3].

Останнім часом велика кількість досліджень присвячена вапняно-пуцолановим в'язучим [4, 5]. Вапняно-пуцоланові в'язучі знаходять застосування для виготовлення будівельних розчинів та бетонів, а також як основний в'язучий компонент ніздрюватих бетонів автоклавного та неавтоклавного тверднення.

Однак, здатність негашеного вапна утворювати міцний портландитовий камінь у результаті гідратаційного тверднення використовують неповною мірою. З позиції термодинаміки більшу частину енергії, затрачену на випал вапна, втрачають, оскільки отримання традиційних в'язучих на вапні передбачає таку операцію, як гасіння, яке супроводжується великими викидами теплової енергії в навколишнє середовище [6].

Існують певні технологічні прийоми, за якими можна змінити схему тверднення вапна з карбонатної на гідратаційну. Вперше їх викладено в роботах Б. В. Осіна [7, 8]. Однак, у реальних умовах важко керувати явищами перегрівання, паровиділення та кристалізаційного тиску [9], яке виникає при цьому, особливо коли вапняне в'язуче використовують для виготовлення масивних виробів.

Мета роботи – встановлення фізико-хімічних та технологічних факторів, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна та отримання на його основі ефективних видів в'язучих, що характеризуються покращеними фізико-механічними та експлуатаційними характеристиками.

Матеріали та методи досліджень. Для синтезу вапняновмісних в'язучих було використано середньоактивне негашене вапно, яке отримували випалом у шахтних печах за температури 1200 °C з використанням як палива вугілля. Час гасіння такого вапна становить 10 хв, а вміст активних CaO та MgO – не менше 90 % (І сорт). Регулювали швидкість гідратації вапна органічними та мінеральними добавками.

Фізико-механічні та експлуатаційні властивості композицій визначали за стандартними методиками, а також розробили для спеціальних видів випробувань. Якісний і кількісний склад продуктів реакцій та фазовий склад каменю досліджували методами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного (ДТА) аналізів.

Результати досліджень. Під час гідратації CaO відбувається перебудова більш щільної 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 разу. Це супроводжується виникненням напружень, руйнуванням зерен CaO та подальшим каталітичним прискоренням реакції.

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

Сповільнити реакцію гідратації можна, обмежуючи розширення тверднучої системи, що підтверджуються результатами вимірювань температури гідратації CaO. За цих умов час досягнення максимальної температури збільшується до 100 хв, а температура знижується до

60 °С. Отримані результати свідчать про те, що на процес гідратації СаО значно впливає швидкість дифузії води, яка сповільнюється внаслідок утворення щільних плівок Са(ОН)₂ на поверхні зерен вапна. Водночас значна кількість теплоти гідратації перетворюється на енергію розширення, про що свідчить збіг часу досягнення максимальної температури та величини самонапруження (рис. 1).

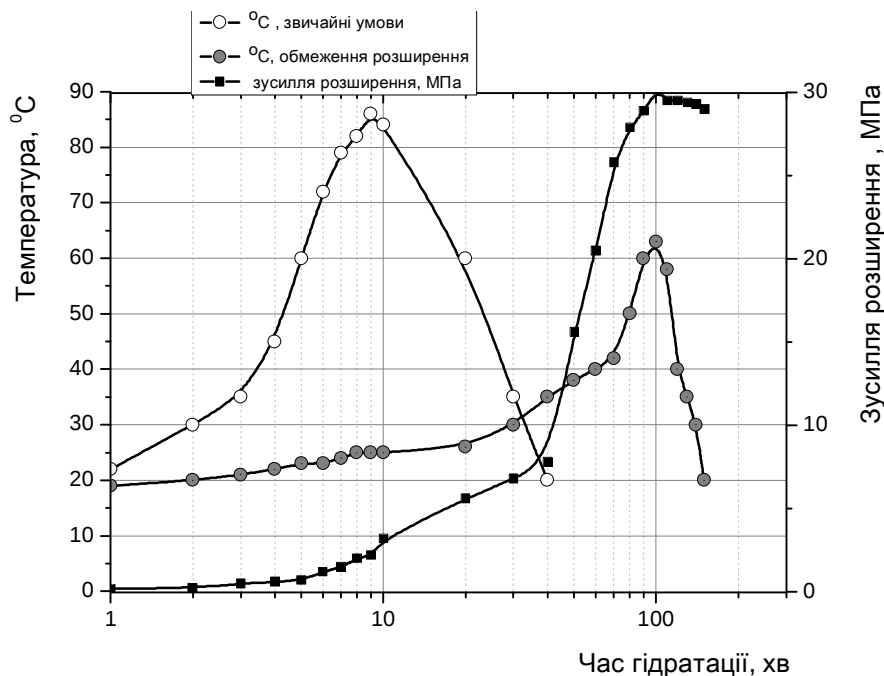


Рис. 1. Вплив умов гідратації СаО на кінетику зміни температури та зусилля розширення ($B/B = 1,0$)

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. Найстійкіші при $pH > 12,5$ є комплекси, в яких молекули сахарози координовані катіонами Ca^{2+} з $KЧ=4$: $[Ca_3(C_{12}H_{21}O_{11})_4]^{6+}$ та $[Ca(C_{12}H_{21}O_{11})_2]^{2+}$. У результаті зростає концентрація іонів Ca^{2+} у розчині, а кристаліти портландиту утворюються за значних пересичень. За таких умов відсутнє масоперенесення продуктів гідратації, тобто переважає топохімічний механізм гідратації, а накопичення портландиту на поверхні зерен СаО спричиняє розширення системи.

Адсорбційна пептизація спостерігається 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 розвинутих гексагональних призм заввишки 500–1200 мкм. Упродовж 15–20 діб вони укрупнюються та зростають у друзи та паралельні зростки.

У розчині сахарози блокується ріст кристалів портландиту у вигляді тонких пластинок завтовшки 100–150 нм і завширшки 0,5–1,0 мкм (рис. 2). За подальшої витримки вони з'єднуються у агрегати кулеподібної форми діаметром 10–20 мкм. Зазначимо, що збільшення часу експерименту практично не впливає на розміри утворених мікрочастин портландиту, ріст яких практично повністю призупиняється після 20-ї доби.

На поверхні агрегованих кристалів портландиту адсорбується сахароза. Очевидно, що мікрокристали портландиту також покриті новоутвореннями у вигляді сахаратів кальцію, які ідентифікуються методом ДТА у вигляді екзотермічного ефекту окиснення за температур 285–400 °С. Кількість адсорбованої сахарози становить 0,75–0,80 мас. %.

З використанням хімічних добавок можна змінити умови перебігу окремих стадій процесу гідратації та структуроутворення композицій на основі негашеного вапна. Фізико-механічні випробування вапняного каменю показали, що додавання фосфорної, кремнієвої, борної та сульфатної кислот та їх солей підвищує міцність на 50,0–150,0 % під час тверднення вапна в умовах відведення теплоти гідратації. Оскільки ці речовини у кількостях 1,0–2,0 моль. % незначно впливають на швидкість гідратації CaO, причина такого впливу полягає в особливостях кристалізації портландиту.

За результатами РФА з використанням повнопрофільного методу Рітвельда виявлено збільшення півширини рефлексів 01–2, 02–1, 01–3, 022 і 122 у портландиті, утвореному під час гідратації CaO за наявності аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{SiO}_4]^{4-}$, $[\text{BO}_4]^{5-}$. Отримані дані свідчать про те, що у поверхневих шарах кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ виникають напруження, які змінюють швидкість росту кристалів у напрямках (110) і впливають на їх морфологію та габітус. За наявності аніонів $[\text{BO}_4]^{5-}$ та $[\text{SO}_4]^{2-}$ мікроструктура вапняного каменю складається із пластинчатих кристалів портландиту, які об'єднуються у паралельні зростки. Водночас аніони $[\text{SiO}_4]^{4-}$ різко змінюють морфологію кристалів портландиту, які кристалізуються у вигляді агрегатів неправильної форми.

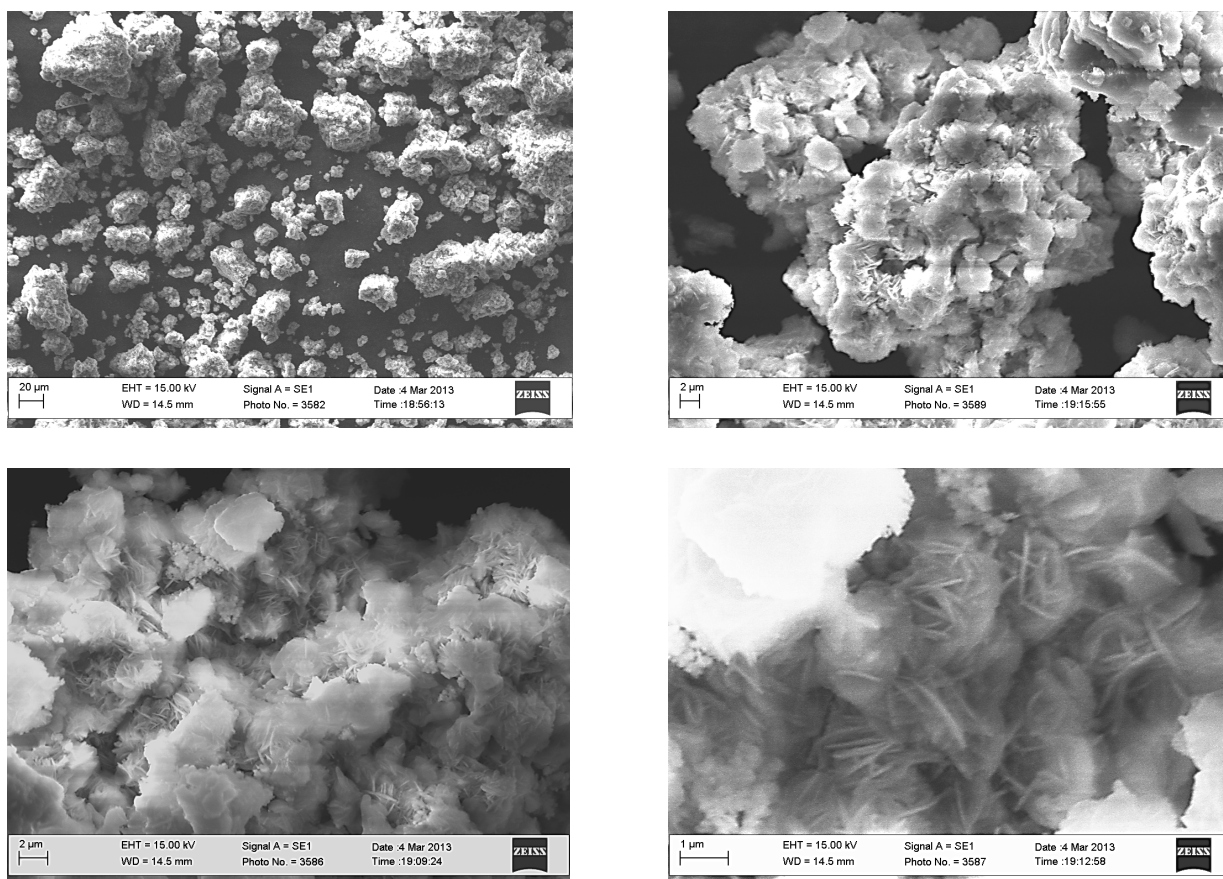


Рис. 2. Кристали портландиту, вирощені методом зустрічної дифузії у 2 % розчині сахарози

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. У результаті утворення кристалів портландиту переважно пластинчатого габітусу зростає

площа контакту між ними та величина дисперсійної складової сил Ван-дер-Ваальса. Це спричиняє зростання міцності на згин і у результаті збільшує в'язкість вапняного каменю.

Під дією аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$ відбувається стиснення дифузійного шару навколо колоїдних міцел $\text{Ca}(\text{OH})_2$, зменшується товщина прошарку води і зростає величина міжмолекулярної взаємодії між гідратованими частинками портландиту. Ці явища викликають появу внутрішньої обтискувальної сили, наслідком якої є утворення щільних ділянок із зрощених гексагональних кристалітів навколо зерен кальцію оксиду. У результаті цього сповільнюється дифузія води у внутрішні капіляри частинок вапна, зменшується швидкість гідратації CaO та його об'ємних деформацій, тобто процес відбувається за схемою гідратаційного тверднення. Очевидно, що такий вплив сульфат-іонів посилюється зі зростанням їх концентрації у воді затворення.

Гідратаційне тверднення позитивно впливає на вапняновмісні гідралічні в'язучі, до складу яких входить негашене вапно, гідралічно активний та сульфатвмісний компоненти. У таких в'язучих системах початкове структуроутворення відбувається з утворенням каркаса із портландиту, а надалі міцність посилюється внаслідок реакцій пуццоланізації. Дослідження показали, що найбільшого приросту міцності досягають з використанням як гіпсовмісного компонента фосфогіпсу, який комплексно впливає на процеси гідратаційного тверднення CaO . Домішки фосфогіпсу (солі фторидної та кремнефторидної кислот) зменшують вміст вільного CaO , який може залишатись у камені при неповній гідратації грубих чи перепалених частинок вапна. Так, фізико-механічні випробування вапняного в'язучого з добавкою Na_2SiF_6 (рис. 3) показали, що після 1 доби тверднення у нормальних умовах з подальшим нагріванням у сушильній шафі протягом 3 год за температури $+50^\circ\text{C}$ спостерігається прямопропорційна залежність міцності від вмісту натрію кремнефториду. Причому за вмісту Na_2SiF_6 понад 2,5 % приріст міцності відбувається як завдяки утворення гідросилікату кальцію складу $(0,8\dots1,0)\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$, так і за рахунок CaF_2 , оскільки у вапняному камені відсутній вільний CaO .

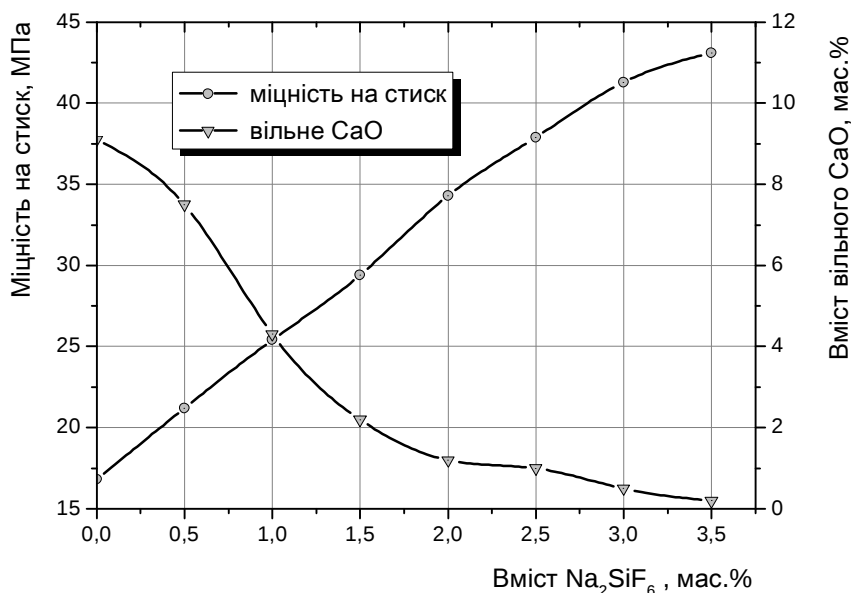


Рис. 3. Вплив додавання Na_2SiF_6 на міцність на стиск та вміст вільного CaO у в'язучому складі: 95,0 мас. % CaO + 5,0 мас. % гіпсу

Негашене вапно, введене до будівельного гіпсу у кількості до 30 мас.%, збільшує терміни його тужавіння, при цьому сповільнюється швидкість гідратації CaO . За таких умов відбувається гідратаційне тверднення вапна, що супроводжується зростанням міцності та водостійкості

гіпсового каменю (рис. 4). Встановлено зростання міцності на 25–35 % та коефіцієнта водостійкості вапняно-гіпсового каменю із додаванням до його складу 0,35–0,75 мас. % борної кислоти.

Електронно-мікроскопічний аналіз вапняно-гіпсового каменю показав, що в присутності CaO змінюється морфологія кристалів гіпсу. Так, на першу добу структура представлена голкоподібними кристалами $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, які повністю покриті новоутвореннями портландиту у вигляді губкоподібної маси. Через три місяці в процесі перекристалізації розміри кристалів гіпсу збільшуються, і вони рівномірно заповнюють всі ділянки каменю. У цей період тверднення не спостерігається перекристалізації портландиту, який майже повністю заповнює простір у вигляді утворень неправильної форми. За наявності рідкої фази та довготривалого тверднення відбувається перекристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з утворенням паралельно орієнтованих агрегатів, які іноді об'єднуються в суцільні маси дендритоподібної форми.

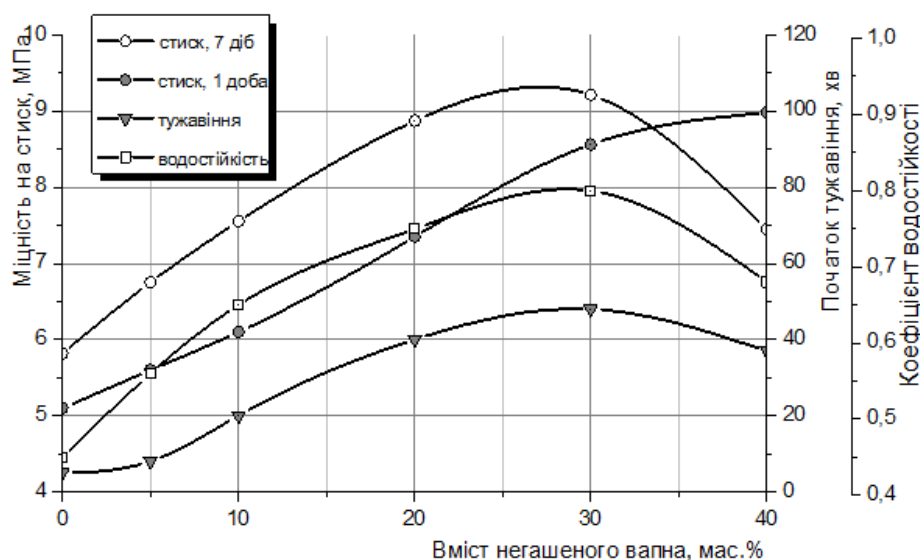


Рис. 4. Вплив негашеного вапна на терміни тужавіння та фізико-механічні властивості будівельного гіпсу

Встановлений генезис мікроструктури сприяє зростанню механічної міцності та водостійкості каменю, який отриманий на основі гіпсу з додаванням 30,0 мас. % негашеного вапна і 0,3 мас. % борної кислоти та тверднув у воді до повного перетворення CaO на $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Вапняно-гіпсове в'язуче використали для виготовлення архітектурних деталей оздоблення фасадів будинків у м. Львові. Виготовлення виробів передбачало такі операції: приготування вапняно-гіпсового тіста нормальної густоти, формування в полімерних формах, занурення виробів в 0,5 % розчин борної кислоти та витримка в ньому 72 год. При цьому не виявлено ознак руйнування, деформаційних тріщин та втрати форми виробами після трьох років експлуатації за дії води та морозу.

Висновки. Використання гіпсу у складі вапняного в'язучого на основі негашеного вапна створює умови для гідратаційного тверднення CaO. Цей процес супроводжується утворенням кристалів портландиту переважно пластинчатого габітусу, взаємне притягання яких внаслідок сил Ван-дер-Ваальса формує вапняний камінь підвищеної міцності та водостійкості.

Під дією аніонних груп $[\text{SO}_4]^{2-}$ відбувається стиснення дифузійного шару навколо колоїдних міцел $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Це спричиняє появу внутрішньої обтискувальної сили, що сповільнює дифузію води у внутрішні капіляри частинок вапна. У результаті цього зменшується швидкість взаємодії CaO з

водою, відсутні об'ємні деформації, а структуроутворення вапняного каменю відбувається за схемою гідратаційного тверднення.

1. Руденко О. В. Производство извести и энергозатраты в шахтных и во вращающихся печах // *Строительство, материаловедение, машиностроение: серия Теория и практика производства и применения ячеистого бетона в строительстве: Сб. науч. трудов.* – 2009. – Вып.4. – С. 294–308.
2. Овчинников В. П. Облегченный тампонажный цемент для низкотемпературных скважин // *Бурение и нефть.* – 2004. – №5. – С. 25–28.
3. Овчаренко Г. И. Безусадочные цементно-золевые композиции // *Известия высших учебных заведений. Строительство.* – 2010. – № 9. – С. 73–75.
4. Ubbriaco P. A study of the hydration of lime-pozzolan binders // *Journal of Thermal Analysis.* – 1998. – Volume 52. – P. 1047–1054.
5. Johansson Stig, Andersen Per Just. Pozzolanic activity of calcined molar clay // *Cem. and Concr. Res.* – 1990. – 20, No. 3. – P. 447–452.
6. Miskufova A., Havlik T., Bitschnau B., Kielski A., Pomadowski H. Properties of CaO sintered with addition of active alumina // *Ceramics – Silikaty.* – 2015. – Vol. 59, Issue 2. – P. 115–124.
7. Осин Б. В. Незагашеная известь. – М.: Гос. изд. л-ры по стр. м-лам, 1954. – 370 с.
8. Осин Б. В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести // *Изв. вузов. Строительство и архитектура.* – 1973. – № 10. – С. 73–76.
9. Azpiazu M. N., Morquillas J. M., Vazquez A. Heat recovery from a thermal energy storage based on the $\text{Ca(OH)}_2/\text{CaO}$ cycle // *Applied Thermal Engineering.* – 2003. – Vol. 23, Issue 6. – P. 733–741.