

2. Разумовский, С. Д. Озон и его реакции с органическими соединениями [Текст] / С. Д. Разумовский, Г. Е. Заиков – М. : Наука, 1974. – 322 с.
3. Эмануэль Н. М. Курс химической кинетики [Текст] / Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре – М. : Высшая школа, 1969. – 166 с.
4. Эмануэль Н. М. Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе [Текст] / Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус – М. : Наука, 1965. – 375 с.

*Сахароза сповільнює швидкість гідратації СаО за рахунок зміни рН та підвищення концентрації іонів  $Ca^{2+}$  і  $OH^-$  в поровому електроліті. В результаті цього утворюється проміжна фаза в вигляді дрібнодисперсних пластівців*

*Ключові слова: оксид кальцію, гідратація, портландит, сахароза*

*Сахароза замедляет скорость гидратации СаО за счет изменения рН и повышения концентрации ионов  $Ca^{2+}$  и  $OH^-$  в поровом электролите. В результате этого образуется промежуточная фаза в виде мелкодисперсных хлопьев*

*Ключевые слова: оксид кальция, гидратация, портландит, сахароза*

*A saccharose slows speed of hydration of СаО due to the change of рН and increase of concentration of ions of  $Ca^{2+}$  and  $OH^-$  in a pore electrolyte. As a result of this generate an intermediate phase is in the type of fine-dispersed flakes*

*Key words: calcium oxide, hydration, portlandite, saccharose*

УДК 666.943

## ДОСЛІДЖЕННЯ ГІДРАТАЦІЇ ОКСИДУ КАЛЬЦІЮ В ПРИСУТНОСТІ САХАРОЗИ

**Я. Б. Якимечко**

Кандидат технічних наук, доцент\*

Контактний тел.: 067-746-60-93

E-mail: slavko@gmail.com

**Л. Я. Паращук**

Аспірант\*

Контактний тел.: (0322) 258-21-67

E-mail: sylikat@polynet.lviv.ua

\*Кафедра хімічної технології силікатів

Національний університет «Львівська політехніка»

вул. С.Бандери, 12, м.Львів, Україна, 79013

### Вступ

Будівельне вапно - одне із найстаріших в'язучих, що використовується в будівельній практиці. Найчастіше з вапна виготовляють будівельні розчини, сухі суміші, низькомарочні бетони повітряного твердіння. Значна ефективність використання вапна досягається при виготовленні вапняно-пуцоланових чи вапняно-шлакових в'язучих. Введення в склад таких композицій всього 25...30% вапна дозволяє отримати міцний водостійкий цементний камінь, сформований гідросилікатними та алюмосилікатними сполуками. Структурування в цих системах відбувається за рахунок тоберморитоподібної гелевої фази, її кристалізації та утворення зростків між кристалічними новоутвореннями. Однак, при наявності значної кількості гелевої складової вапняно-пуцоланові в'язучі характеризуються підвищенням зсіданням та низькою стійкістю до перемінних циклів зволоження-висихання. Крім того, процес утворення водостійких сполук

значно розтягується в часі та потребує спеціальних умов при твердінні, зокрема підвищеної вологості на протязі не менше 7-14 діб. Вказані недоліки перешкоджають широкому використанню таких в'язучих в промисловій практиці.

В зв'язку з цим значний інтерес представляють в'язучі, що формують міцний камінь за рахунок кристалізації моногідратів в вигляді просторової кристалічної системи. Набір міцності в моногідратних в'язучих проходить в скорочені терміни, твердіння супроводжується збільшенням об'єму системи, а отриманий камінь характеризується невеликими деформаціями зсідання [1]. До таких в'язучих відносяться портландитові композиції, що отримують при твердінні меленого негашеного вапна.

На відміну від негашеного, твердіння гідратного вапна проходить за змішаним механізмом. На першому етапі утворюється коагуляційна система, яка перетворюється в кристалічний зросток за рахунок випаровування води. На другому етапі проходить про-

цес поверхневої карбонізації, який частково зміцнює вапняний камінь.

Встановлено [2], що при взаємодії  $\text{CaO}$  з водою в певних умовах в'яжуча композиція може перетворюватися в камінь за рахунок безпосередньої кристалізації порландиту та об'єднання його в моноліт. Однак, досягнення таких умов супроводжується значними труднощами, що не дає можливість використовувати такі технології в промислових масштабах. Однією з причин нестабільності є значна термодинамічна нестійкість  $\text{CaO}$  [3], яка проявляється в великому тепловиділенні при гідратації і саморуйнуванню структури. На даний час досліджена велика кількість додатків – сповільнювачів гасіння  $\text{CaO}$ , які розтягують процес перетворення  $\text{CaO}$  в  $\text{Ca(OH)}_2$  до декількох годин і навіть діб.

Проте, наявність ефекту сповільнення є необхідною, але недостатньою умовою для стабільного отримання міцного вапняного каменю. Одним із ефективних сповільнювачів гідратації  $\text{CaO}$  являються моно- та полісахариди, однак механізм їх дії та вплив на фізико-механічні характеристики вапняного каменю вивчений недостатньо.

### Мета роботи

Мета даної роботи – встановити хімізм впливу полісахаридів на процес гідратації  $\text{CaO}$  та формування фазового складу гідратного вапна.

### Результати досліджень

Для досліджень використовувалось негашене вапно з вмістом  $\text{CaO}$  – 98,5% та часом гасіння – 5 хв, а в якості полісахариду - технічна сахароза, що складається з моносахаридних залишків D - глюкози та D - фруктози.

Характер впливу сахарози вивчався з допомогою методів електронної растрової мікроскопії, рентгенофазового аналізу (РФА), диференційно-термічного аналізу (ДТА) та ІЧ – спектроскопії. Зразки для досліджень в електронному мікроскопі готувались із тонкомеленого негашеного вапна, яке характеризувалось повним проходженням через сито № 008. Пресувались таблетки при тиску пресування 40,0 МПа. Зразки занурювались в розчин сахарози з концентрацією 2 %, що відповідало водовапняному відношенню 0,45. Спостереження в растровому електронному мікроскопі проводились через 5, 15 та 120 хв витримки в розчині сахарози.

Паралельно проби досліджувались з допомогою ІЧ-спектрометра типу Specord 75 IR та дериватографа Q 1500-D.

На рис. 1 - 4 наведено мікрофотографії поверхні частинок вапна негідратованого та гідратованого різних час. 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. При вищій роздільній здатності (рис. 1,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. Хімічна природа контактної поверхні вивчена недостатньо. Фізичні чинники, що впливають на міцність шару при ущільненні: розмір частинок вапна, їх форма, шороховатість та пружно-пластичні властивості.

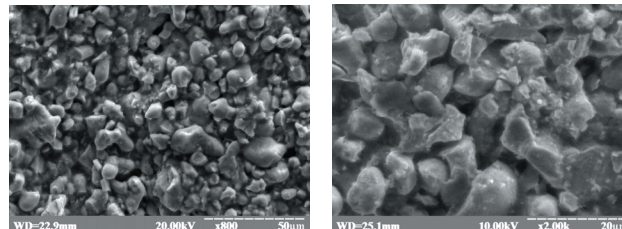


Рис. 1. Електронні мікрофотографії поверхні частинок негідратованого вапна

На поверхні частинок оксиду кальцію можна спостерігати тонкий шар в вигляді лусочок розмірами 0,5...1,5 мкм.

Авторами стверджується [4], що даний шар складається з порландиту та кальциту, які утворюються в результаті дії водяних парів практично зразу ж після подрібнення кускового вапна.

При наявності води утворення нових сполук у вигляді рентгеноаморфних глобул  $\text{Ca(OH)}_2$  відбувається безпосередньо на поверхні частинок  $\text{CaO}$ . Через 1-3 хв глобули об'єднуються в дрібні пластівці, які добре видно під електронним мікроскопом. Утворений шар спочатку повністю покриває частинки  $\text{CaO}$  та достатньо міцно з'єднаний з ними.

Розмір пластівців  $\text{Ca(OH)}_2$  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  $\text{CaO}$  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  $\text{CaO}$  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 диспергувального тиску в поверхневих шарах. Оскільки вони щільно з'єднані з негідратованою поверхнею, то диспергувальний тиск зумовлює утворення мікротріщин в частинках вапна, які pojawiaються вже через 30 с гідратації. Їх розширення до критичних розмірів та збільшення загальної кількості призводить (рис. 2,а) до каталітичного прискорення реакції, що проявляється в наявності температурного максимуму на кривій гасіння.

Сахароза посилює диспергування частинок  $\text{CaO}$ . За даними [5] сахароза адсорбується 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.

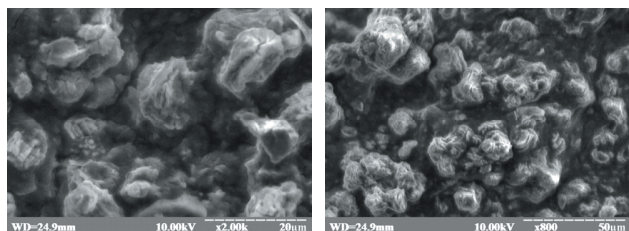


Рис. 2. Електронні мікрофотографії поверхні частинок CaO гідратованого в розчині сахарози: а – 5 хв; б – 120 хв

Присутність сахарози змінює не тільки швидкість взаємодії CaO з водою, а також впливає на склад рідкої фази в міжпоровому просторі. Визначення рН порового електроліту в процесі гідратації CaO (рис. 3) показало, що величина рН зростає до 13,2, в той же час гідратація CaO в дистильованій воді відбувається при значеннях рН – 12,8-12,9. Зростання рН змінює концентрацію та склад електроліту. Термодинамічні розрахунки показують, що склад електроліту наступний: 37,11 % іонів  $\text{Ca}^{2+}$  та 62,38 % іонів  $\text{Ca}(\text{OH})^+$ . При цьому найбільш імовірно є схема наскрізь розчинного хімічного процесу гідратації CaO з переходом в електроліт іонів, склад яких за співвідношенням і стехіометрією відповідає величині рН.

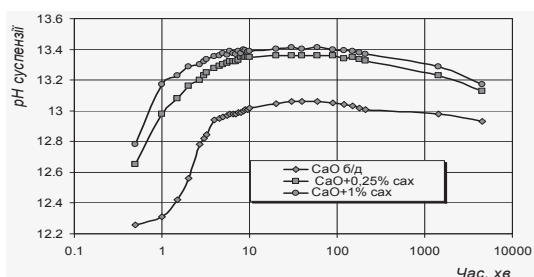


Рис. 3. Кінетика зміни рН при гідратації CaO з додатками сахарози

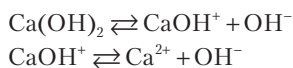
Не встановлено хімічної взаємодії сахарози з CaO на ранніх стадіях гідратації, що підтверджується відсутністю змін інтенсивностей та зміщень смуг поглинання, що належать характеристичним валентним коливанням сахарози в області  $1500\text{-}400\text{ см}^{-1}$  та  $2500\text{-}1500\text{ см}^{-1}$  (рис. 4).

Враховуючи отримані дані та термодинамічні розрахунки [3] процес гідратації оксиду кальцію можна розбити на 4 основних стадії:

- фізична адсорбція води поверхнею частинок вапна;
- хемосорбція води та утворення проміжної фази  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ ;
- розчинення проміжної фази  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$  в поровому електроліті;
- кристалізація твердої фази в вигляді  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  кр.

Лімітуючою стадією, що впливає на швидкість гідратації CaO є стадія розчинення проміжної фази  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ .

Дисоціація кальцію гідроксиду проходить в дві стадії:



Оскільки сахароза не вступає в реакцію з продуктами гідратації CaO, концентрація її в поровій

рідині постійно зростає по мірі витрачання води на утворення  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Це призводить до збільшення розчинності  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  з 2,42 г/л в початковий момент до максимальної - 101,0 г/л при 35% концентрації сахарози. Присутність в розчині одноіонних іонів  $\text{CaOH}^+$  зміщує реакцію дисоціації вліво. Це в кінцевому випадку погіршує доступ води до зони реакції через шар проміжної фази  $\text{Ca}(\text{OH})_2^0$ .

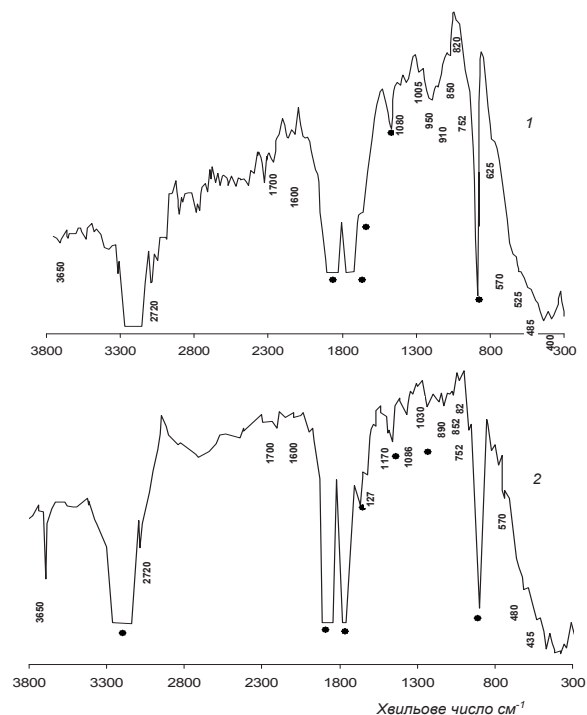


Рис. 4. ІК-спектри CaO, гідратованого з додатком 0,5% сахарози: 1- 5 хв; 2 – 120 хв

## Висновки

Додаток сахарози змінює склад рідкої фази та кінетику гідратації CaO. Виявлений механізм сповільнення гасіння CaO можна використати для ціленаправленого регулювання властивостей гідратного вапна шляхом введення хімічних додатків, що змінюють рН порового електроліту та розчинність  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## Література

1. Судакас Л.Г. О повышении прочности портландцементных систем // Цемент. - №1. - 1997. - С.14-16.
2. Садовский Г.П., Ткаченко Г.Г. Безавтоклавные газосиликатобетоны // Вісник ОДАБА. - №15. - 2004. - С. 251-253.
3. Бабушкин В.И. О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетона // Цемент и его применение. - №5,6. - 1998. - С. 50-56.
4. J.A.H.Oates. Lime and Limestone. - Weinheim: Wiley-VCH, 1998. - 169 p.
5. Киреев Ю.Н., Нестерова Л.Л., Лугинина И.Г. О взаимодействии минералов портландцементного клинкера с растворами сахара // Цемент и его применение. - №4. - 1999. - С. 19-21.