

15. Штыков, С. Н. Наноматериалы и нанотехнологии в химических и биохимических сенсорах: возможности и области применения [Текст] / С. Н. Штыков, Т. Ю. Русанова // Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2008. – Т. LII, № 2. – С. 92–100.
16. Sushko, O. A. Investigation of a Nanophotonic Sensor with Electrode Modified by Semiconductor Quantum Dots [Text] / O. A. Sushko, M. M. Rozhitskii // J. of nano- and electronic physics. – 2014. – Vol. 6, No 1. – P. 01009(7pp).
17. Сушко, О. А. Аналітична система для визначення 3,4-бензпірену на основі нанофотонного сенсора [Текст] / О. А. Сушко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 2, № 5 (68). – С. 8–15.
18. Peng, X. Experimental Determination of the Extinction Coefficient of CdTe, CdSe, and CdS Nanocrystals [Text] / X. Peng, W. Yu, L. Qu et al. // Chem. Mater. – 2003. – Vol. 15. – P. 2854–2860. doi: 10.1021/cm033007z.
19. Amelia, M. Redox properties of CdSe and CdSe/ZnS quantum dots in solution [Text] / M. Amelia, T. Avellini, S. Monaco et al. // Pure Appl. Chem. – 2011. – Vol. 83, Issue 1. – P. 1–8. doi: 10.1351/PAC-CON-10-08-10
20. Kim, S. M. Optical Properties and Surface Conditions of CdSe Quantum Dots [Text] / S. M. Kim, K. Kyhm, H.-S. Yang // J. of the Korean Phys. Society. – 2006. – Vol. 49. – P. S688–S691.
21. Сушко, О. А. Нанофотонний метод визначення органічних канцерогенів у водних середовищах [Текст] / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2012. – Т. 1, № 5(55). – С. 40–46.
22. Сушко, О. А. Оптичний сенсор на основі напівпровідникових квантово-розмірних структур для визначення конденсованої ароматики у водних об'єктах [Текст] / О. А. Сушко, М. М. Рожицький // Системи обробки інформації. – 2013. – № 2(109). – С. 259–263.

Встановлені основні фізико-хімічні чинники, що впливають на гідратаційну активність оксидів лужноземельних металів. Показано, що однією з причин високої хімічної активності оксидів SrO, BaO та CaO є будова кристалічної ґратки та її кристалохімічні характеристики. Визначені методи регулювання активності кальцію оксиду з метою одержання на його основі високоміцного портландитового каменю

Ключові слова: вапно, гідратаційна активність, вапняний камінь, гідратація, кристалізація, самодиспергування, розширення, усадка, тепловиділення

Установлены основные физико-химические факторы, которые влияют на гидратационную активность оксидов щелочноземельных металлов. Показано, что одной из причин высокой химической активности оксидов SrO, BaO и CaO является строение кристаллической решетки и её кристаллохимические характеристики. Определены способы регулирования активности кальция оксида с целью получения на его основе прочного портландитового камня

Ключевые слова: известь, гидратационная активность, известковый камень, гидратация, кристаллизация, самодиспергирование, расширение, усадка, тепловыделение

УДК 666.94.946

ДЕЯКІ ЗАКОНО- МІРНОСТІ ГІДРАТАЦІЙНОЇ АКТИВНОСТІ КАЛЬЦІЮ ОКСИДУ

Я. Б. Якимечко

Доктор технічних наук, доцент
Кафедра хімічної технології силікатів
Національний університет
"Львівська політехніка"
вул. С. Бандери, 12,
м. Львів, Україна, 79013
E-mail: yayakym@gmail.com

1. Вступ

Згідно сучасних уявлень утворення гідратних сполук під час взаємодії в'язучих з водою відбувається у розчині за рахунок їх низької розчинності порівняно із безводними речовинами [1, 2]. Інші дослідники дотримуються погляду, що процес проходить топохімічно, тобто під час взаємодії мінералу з водою у твердій фазі [3, 4]. Однак за останні роки з'явилась гіпотеза, згідно якої гідратація полімінеральних в'язучих проходить одночасно за змішаною схемою: за А. Ле Шательє – з розчиненням частини речовини у воді з наступною гідратацією і переходом в осад утвореного гідрату і за

А. А. Байковим та ін. топохімічно – під час приєднання води до твердої фази [5, 6].

Кальцію оксид є простим в'язучим, однак до теперішнього часу немає чітко розроблених теоретичних положень, які б дали змогу прогнозувати властивості в'язучих композицій на його основі.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Аналіз публікацій, присвячених проблемам гідратації мономінеральних в'язучих показує, що більшість авторів наводять наступну схему гідратації

кальцію оксиду: під час контакту частинок CaO з водою відбувається адсорбція молекул води на поверхні кристалів з електролітичним розкладом частини молекул води на іони H^+ та OH^- ; взаємодія іонів H^+ , OH^- і полярних молекул води з активними центрами у поверхневому шарі з утворенням слабких, а потім і сильних хемосорбційних зв'язків; іонний обмін типу $Ca^{2+} \rightleftharpoons 2H^+$, який призводить до переходу частини кристалів CaO у водний розчин. Однак встановлений механізм не пояснює причин високої активності кальцію оксиду та руйнування вапняного каменю за певних температурних умов [7].

На відміну від клінкерних мінералів реакція взаємодії CaO з водою проходить дуже швидко. Процес перетворення CaO в $Ca(OH)_2$ відбувається упродовж 5–10 хв і супроводжується перебудовою кристалічної ґратки з кубічної до гексагональної. Характерною особливістю цього перетворення є самодиспергація частинок CaO з утворенням мікрочастини $Ca(OH)_2$. Такий процес призводить до збільшення об'єму тверднучої системи [8]. Автори, однак, не вказують на способи регулювання величини розширення.

Стверджується [9], що важливу роль у процесах взаємодії CaO з водою відіграють явища протонізації іонів O^{2-} молекулами води і появою іонів OH^- . Це пояснюється особливостями будови кристалічної ґратки CaO, а параметри ґратки у свою чергу впливають на його гідратаційну активність. Причому автори не наводять впливу гідратаційної активності на властивості в'язучих на основі кальцію оксиду.

Отже, на основі аналізу сучасних літературних даних можна стверджувати, що процеси гідратації кальцію оксиду вивчені недостатньо, не встановлені чинники, які можуть впливати на технологічні характеристики в'язучих та відсутнє прогнозування їх властивостей у віддалені терміни тверднення.

3. Мета роботи і завдання досліджень

Мета даної роботи – встановлення фізико-хімічних закономірностей, за яких можливе регулювання гідратаційної активності кальцію оксиду та створення умов для його гідратаційного тверднення.

Для досягнення поставленої мети необхідно дослідити кінетику гідратації лужноземельних оксидів, встановити кристалохімічні фактори, що впливають на їх активність, визначити умови, за яких відбувається гідратаційне тверднення негашеного вапна та встановити ефективні напрями його використання у будівництві.

4. Дослідження процесів гідратації оксидів лужноземельних металів

Кристалічна структура CaO побудована у вигляді найщільнішого кубічного упакування, в якому всі октаедричні порожнини зайняті катіоном Ca^{2+} . Число формульних одиниць CaO дорівнює чотирьом, Федорівська просторова група – $Fm\bar{3}m$. Аналогічно побудовані кристалічні структури інших оксидів лужноземельних металів другої групи MgO, SrO, BaO. Однак тільки структура MgO відповідає закону геометричної стійкості,

коли відношення радіусів перевищує значення 0,73, то чисто геометричних закономірностей недостатньо, щоб обрентувати необхідність зміни координаційного числа. Згідно геометричних розрахунків структури з $KЧ=6$ будуть стійкими у межах інтервалу 0,41–2,41.

Будова кристалічної ґратки оксидів та її кристалохімічні характеристики впливають також на фізичні властивості мінералів. Так, із збільшенням довжини зв'язку $A-X$ зменшується твердість і температура топлення оксидів. Отже, розмір катіонів значно впливає на будову кристалічної ґратки та відповідних оксидів.

Для оцінки впливу кристалохімічних факторів на активність оксидів лужноземельних металів визначали час досягнення їх температури $60^\circ C$ в умовах відсутності відведення теплоти гідратації при $V/T=1,0$. Оксиди отримували шляхом прожарювання карбонатів відповідних металів за температури їх декарбонізації. З метою вилучення фактору питомої поверхні отримані продукти подрібнювали до повного проходження через сито № 008.

Результатами визначення кінетичних параметрів гідратації оксидів MgO, CaO, SrO, BaO (табл. 1) встановлено, що найменш активним є MgO, повне перетворення якого в $Mg(OH)_2$ розтягується на декілька годин. Водночас гідратація оксидів CaO, SrO та BaO проходить протягом кількох хвилин, при цьому температура середовища перевищує $100^\circ C$. Отже, однією з причин високої активності оксидів CaO, SrO, BaO є кристалохімічні особливості їх структури, зокрема нестабільність координації катіонів.

Таблиця 1

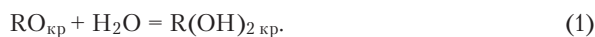
Кінетичні параметри гідратації оксидів лужноземельних металів

Характеристика	Оксиди			
	MgO	CaO	SrO	BaO
Час досягнення температури $60^\circ C$, хв	165	4	2	1
Максимальна температура гідратації, $^\circ C$	68	95	110	125
Час досягнення максимальної температури, хв	276	5	2,5	1,5

Авторами [10] встановлено, що під час декарбонізації $CaCO_3$ проходить утворення активних центрів з різним ступенем енергетичної неоднорідності, яка зумовлена наявністю дислокацій, ребер та вершин мікрочастини CaO. Ці активні центри легко зв'язують молекули води з утворенням водневих зв'язків. За вологості менше 80 % молекули води утворюють хемосорбційну сполуку з твердою поверхнею. Утворення відповідних гідроксидів можливе при високій відносній вологості. Однак на характер гідратації оксидів значний вплив мають внутрішні капіляри, що утворюються під час видалення CO_2 із карбонатів. Так, при розмірі капіляра менше 0,1 мкм, він повністю заповнюється водою у результаті сорбції парів води.

Для вивчення впливу стану поверхні оксидів на їх активність визначали ступінь гідратації оксидів лужноземельних металів під час витримки їх в ексікаторі над поверхнею насиченого розчину $(NH_4)_2SO_4$ (рис. 1), тиск парів якого знаходиться у рівновазі з твердою фазою за відносної вологості 75 %, методом прожарювання продукту за температур розкладу відповідних

гідроксидів: $Mg(OH)_2 - 350\text{ }^\circ C$; $Ca(OH)_2 - 580\text{ }^\circ C$; $Sr(OH)_2 - 710\text{ }^\circ C$; $Ba(OH)_2 - 780\text{ }^\circ C$. Встановлено, що визначальним фактором, який впливає на швидкість гідратації лужноземельних оксидів є кристалохімічна характеристика оксиду, яка впливає на швидкість хімічної адсорбції води поверхнею кристалів відповідних оксидів. За недостачі води у рідкій фазі з термодинамічних позицій можлива гідратація оксиду за топочімічною реакцією із перетворенням $RO_{кр}$ в $R(OH)_{2кр}$ за схемою (1):



Формування кристалічного продукту $R(OH)_{2кр}$ проходить двостадійно з утворенням на першій стадії недисоційованих молекул $R(OH)_2$, а на другій – кристалізація гідроксиду з $R(OH)_2$ відбувається за схемою (2):



Зменшення швидкості гідратації CaO через 2 доби пов'язано з накопиченням портландиту на поверхні та у капілярах CaO . Наступне збільшення швидкості взаємодії відбувається за рахунок руйнування зерен CaO у результаті утворення шару $Ca(OH)_2$ критичної товщини, що призводить до появи нових активних поверхонь. Аналогічна закономірність спостерігається і для MgO , однак утворення щільних та водонепроникних плівок $Mg(OH)_2$ сповільнює процес гідратації до 60 діб.

Отже, на швидкість взаємодії оксидів з водою крім кристалохімічних факторів впливає спосіб їх отримання, зокрема стан поверхні. Висока швидкість гідратації оксидів CaO , SrO , BaO у водних розчинах зумовлена також явищем самодиспергування, коли в капілярах частинок за рахунок теплоти реакції гідратації створюється високий тиск водяної пари, що зумовлює їх саморуйнування та появу нових реакційноздатних поверхонь.

Поява горизонтальних ділянок на кривих гідратації (CaO та MgO) пов'язана з відмінностями у розчинності гідроксидів. На розчинність впливає електронна будова іонів, причому вирішальну роль відіграє деформація катіоном аніону у кристалічній ґратці, а також стан молекул води у розчині. Якщо аніон поляризується легше ніж вода, то для речовин, що вміщують сильно поляризуючі катіони, енергія решітки зростає швидше за енергію гідратації і такі речовини будуть характеризуватись низькою розчинністю. Зворотня залежність спостерігається, коли аніон поляризується важче, ніж вода. У табл. 2 наведені значення розчинності сульфатів та гідроксидів лужноземельних металів. Підвищена розчинність призводить до того, що продукти гідратації (гідроксиди), швидше виводяться із зони реакції, що створює нові реакційні поверхні [11].

Таблиця 2

Розчинність сульфатів та гідроксидів лужноземельних металів за температури $+20\text{ }^\circ C$

Катіон	Значення розчинності (моль/л) для аніону			
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
SO_4^{2-}	2,19	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
$2OH^-$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$

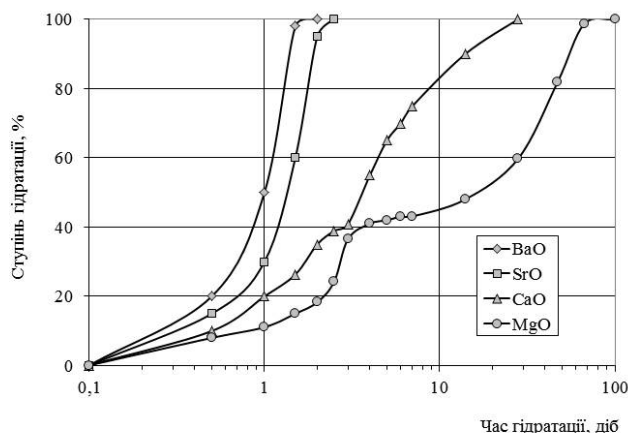


Рис. 1. Ступінь гідратації оксидів лужноземельних металів

Системи, що вміщують оксиди лужноземельних металів, можуть використовуватись як в'язучі композиції при дотриманні певної швидкості гідратації, а процес гідратації теоретично відбувається за схемою (3) згідно [5]:



де Φ – фактор, який зумовлює зміну швидкості реакції (каталізатор–прискорювач, коли оксиди повільно взаємодіють з водою або сповільнювач гідратації оксидів CaO , SrO , BaO). Термін “сповільнювач” включає комплекс факторів, які змінюють кінетику гідратації оксиду, умови кристалізації гідроксиду, розчинність вихідного оксиду та продуктів гідратації, форму кристалів та ін.

Електронно-мікроскопічними дослідженнями методом тонких плівок встановлено, що на кінетику гідратації CaO впливає швидкість дифузії води у внутрішні прошарки зерен та наступне їх руйнування. Це створює нові реакційні поверхні. Сповільнення реакції гідратації досягається також за рахунок обмеження розширення тверднучої системи.

Це підтверджується результатами вимірювань тепловиділення CaO в умовах обмеження розширення (рис. 2). Так, температура гасіння вапна без добавок вже через 10 хв становить $87\text{ }^\circ C$, а в умовах обмеження розширення час досягнення максимальної температури збільшується до 100 хв, при цьому температура знижується до $60\text{ }^\circ C$. Отримані результати свідчать про те, що на процес гідратації CaO значний вплив має швидкість дифузії води, яка зменшується за рахунок утворення щільних плівок $Ca(OH)_2$ на поверхні частинок вапна.

Визначення впливу відведення теплоти гідратації на міцність вапняного каменю проводилось на зразках-кубиках $2 \times 2 \times 2$ см із тіста нормальної густоти за різних температурних умов. Результати фізико-механічних випробувань наведені у табл. 2, 3. За понижених температур ($0...+5\text{ }^\circ C$) міцність вапняного каменю досягає $26,3-30,2$ МПа. За від'ємних температур розчин спочатку замерзає, а подальша гідратація CaO пояснюється наявністю структурованої води. Міцність каменю через одну добу незначна, але через вже через 7 діб вона зростає від $5,2$ до $29,1$ МПа.

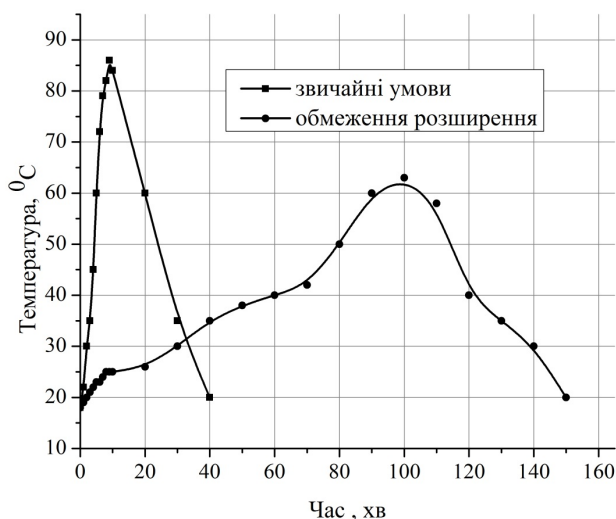


Рис. 2. Вплив умов гідратації CaO на кінетику зміни температури

Таблиця 3

Вплив температури тверднення негашеного вапна на міцність вапняного каменю

Температура тверднення, °C	В/В	Границя міцності на стиск, МПа, у віці, діб			
		1	7	28	120
20	0,42	Взірці зруйнувались			
20*	0,42	4,5	10,1	12,5	18,5
5	0,35	25,4	26,3	26,6	26,8
0	0,35	20,2	30,2	30,4	31,2
-5	0,35	5,2	29,1	28,6	30,3

Примітка: взірці тверднули в умовах обмеження розширення

Отже, базуючись на сучасних уявленнях теорії процесів гідратації, встановлено, що причиною високої активності оксидів CaO, SrO, BaO є кристалохімічні особливості структури та технологічні фактори, зокрема висока питома поверхня оксидів та наявність внутрішніх мікропор в структурі, які утворюються при отриманні оксидів із карбонатів. Важливу роль у процесах взаємодії CaO з водою відіграють зовнішня і внутрішня гідратації, швидкість яких змінюється відведенням теплоти реакції, використанням поверхнево-активних речовин з утворенням на поверхні CaO малорозчинних плівок, а також зовнішнє обтискування системи, яке обмежує самодиспергування частинок кальцію оксиду.

Умови кристалізації та параметри гідратації вапна залежать від його виду: м'яко, середньо- та високовипаленого. Так, за умови однакової тонини помолу для перетворення високовипаленого вапна в гідрат потрібно більше часу порівняно з м'яковипаленим. Серед інших факторів, що впливають на процес гідратації CaO слід виділити температуру реакційного середовища, рН розчину, наявність в ньому певних іонів та ін. Вивчення кінетики процесів взаємодії CaO з водою дозволяє ціленаправлено отримувати продукти із спеціальними властивостями.

Визначення основних кінетичних параметрів гідратації CaO, складу та морфології продуктів гідратації

проводили на зразках-циліндрах. Для дослідження особливостей процесу гідратації CaO за наявності речовин, що змінюють розчинність Ca(OH)₂, використано 0,1 М розчин Na₂CO₃, 0,1 М розчин H₃BO₃ та насичений розчин гіпсу дводіграту CaSO₄·2H₂O. З цією метою на іонімірі И-160 МИ за допомогою іон-селективного електроду визначали концентрацію іонів Ca²⁺ під час гасіння низькоактивного вапна у вигляді таблеток, що отримували при тиску 80,0 МПа. Константи швидкості реакції гідратації K₀ розраховували за методикою [12].

При сталих швидкостях руху рідини у всіх випадках реакція проходить у дифузійній області (рис. 3), причому найменша швидкість гідратації CaO спостерігається в 0,1 М розчині натрію карбонату. Це пов'язано з тим, що під час взаємодії Na₂CO₃ з Ca(OH)₂ у розчині збільшується концентрація іонів OH⁻, які впливають на розчинність вапна. У той же час, добавки H₃BO₃ та CaSO₄·2H₂O підвищують значення константи швидкості реакції K₀. Гіпс змінює іонну силу розчину, а H₃BO₃ утворює боратні комплекси, у результаті чого реакція зміщується вправо.

Отже, під час гасіння низькоактивного негашеного вапна при В/В>2,0 реакція взаємодії CaO з водою проходить у дифузійній області за розчинним механізмом. Згідно з термодинамічних розрахунків [13] виділено наступні стадії гідратації CaO: перетворення CaO в Ca(OH)₂; утворення розчину Ca(OH)₂ в воді за схемою: Ca(OH)₂ ⇌ Ca²⁺ + 2OH⁻; дифузія іонів Ca²⁺ та OH⁻ з поверхні частинок CaO в розчин.

Вплив процесів розчинення та зародкоутворення Ca(OH)₂ на швидкість гідратації CaO прослідковано за зміною питомої поверхні гідратного вапна, отриманого гасінням CaO різною кількістю води. Під час збільшення водовапняного відношення від 2,0 до 10,0 спостерігається зменшення питомої поверхні гашеного вапна від 5260 до 4010 м²/кг (рис. 4).

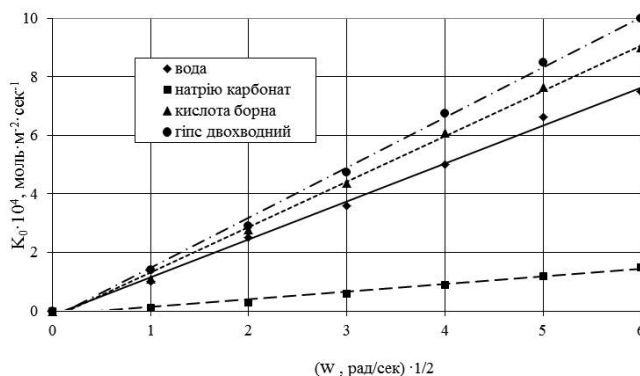


Рис. 3. Залежність константи реакції гідратації (K₀) CaO від швидкості обертання водяного потоку (W)

Оскільки у вапняних та вапняно-пуцоланових в'язучих В/В досягає низьких значень, тому за таких умов збільшується питома поверхня гідратного вапна, що призводить до неконтрольованого розширення каменю. За цих умов швидкість реакції гасіння при В/В≥2,0 визначається дифузійними явищами і залежить від ступеня пересичення рідкої фази Ca(OH)₂.

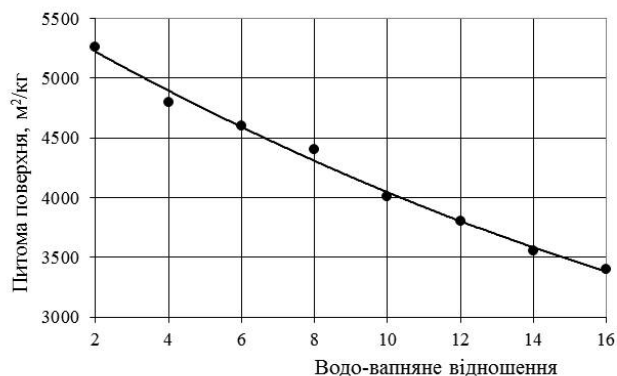


Рис. 4. Вплив водовапняного відношення на питому поверхню гідратного вапна

5. Апробація результатів досліджень

Дослідно-промислові випробування добавок з використанням модифікованого негашеного вапна і композицій на його основі здійснено згідно технологічних регламентів на підприємствах ТзОВ “Силікатчик” (м. Дніпропетровськ, Україна), КП “Хмельницький КБМ”, Львівський завод залізобетонних конструкцій ДГТО “Львівська залізниця” та ТзОВ “Львівська ізоляторна компанія”.

У період 2008–2012 р.р. на ТзОВ “Силікатчик” проведено промисловий випуск неавтоклавної газобетону об’ємом 24000 м³. Для покращення фізико-механічних характеристик виробів та інтенсифікації газовиділення використано комплексну добавку на основі тонкомеленого негашеного вапна II сорту (ДСТУ Б В.2.7-90-99) та натрію сульфату (ТУ 38-10742-84). Результатами досліджень встановлено, що газобетон з розробленою комплексною добавкою характеризується низькими усадочними деформаціями (1,35 мм/м), що пояснюється наявністю у міжпорових стінках підвищеної кількості портландиту у результаті гідратаційного тверднення кальцію оксиду. Реальний економічний ефект від впровадження розроблення на ТзОВ “Силікатчик” становить 1608,0 тис. грн.

На КП “Хмельницький КБМ” у період (2006–2012 р.р.) здійснено промисловий випуск 17000 м³ стінових блоків та 5600 м³ плит на основі теплоізоляційного газобетону марки за густиною D200 згідно з ДСТУ Б В.2.7-45-96. Для збільшення швидкості набору пластичної міцності та зменшення усадочних деформацій газобетонів використано комплексну добавку на основі меленого негашеного вапна та високодисперсного гіпсу, що забезпечує покращення фізико-механічних характеристик та дозволяє зменшити витрату цементу. Економічний ефект від впровадження теплоізоляційного газобетону становить 1488 тис. грн.

Портландцементні композиції, що містили розширну добавку на основі термомодифікованого негашеного вапна використано відокремленим підрозділом “Львівський завод залізобетонних конструкцій ДГТО “Львівська залізниця” для виготовлення дорожніх виробів, що забезпечує підвищення морозостійкості та стійкості до стирання. Економічна ефективність від впровадження розроблених композицій складає 25–30 грн на 1 м³ бетону.

6. Висновки

На підставі аналізу закономірностей процесу гідратації кальцію оксиду встановлено, що підвищену гідратаційну активність СаО, яка ускладнює технологічні умови використання негашеного вапна зумовлює висока питома поверхня (60–80 м²/г) та пористість (50–54 %), як наслідок великої різниці молярних об’ємів між кальцитом і кальцію оксидом, а також будова, стан поверхні та висока поверхнева енергія частинок кальцію оксиду. Зменшення гідратаційної активності досягається використанням добавок, що утворюють на поверхні зерен СаО нерозчинні плівки або підвищують концентрацію іонів Са²⁺ та обмеженням розширення в’язучої системи.

Промислова реалізація випуску ефективних в’язучих з використанням негашеного вапна дозволяє реалізувати енергетичний потенціал кальцію оксиду, розширити сфери застосування меленого негашеного вапна та підвищити функціональність розроблених в’язучих композицій.

Література

1. Шпынова, Л. Г. Механизм гидратации алита [Текст] / Л. Г. Шпынова, Н. В. Белов, М. А. Саницкий, В. И. Чих // ДАН СССР. – 1977. – Т. 236, № 1. – С. 168–171.
2. Белов, Н. В. Химия и кристаллохимия цементных минералов [Текст] / Н. В. Белов, Е. Н. Белова // В кн. VI Междунар. конгр. по химии цемента, Т. 1. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 19–24.
3. Полак, А. Ф. О механизме гидратации вяжущих веществ [Текст] / А. Ф. Полак, Е. П. Андреева // Журнал прикладной химии. – 1984. – Т. 57(9). – С. 1991–1996.
4. Выродов, И. П. Физико-химические основы процессов формирования прочности цементного камня и бетона [Текст] / И. П. Выродов. – Краснодар.: Краснодар. политехн. ин-т. Деп. в ВНИИЭСМ. № 1071, 1983. – 294 с.
5. Капранов, В. В. Взаимодействие жидкой и твердой фаз в процессе гидратации цемента [Текст] / В. В. Капранов // В кн.: Шестой международный конгресс по химии цемента. Т. 2. – М.: Стройиздат, 1976. – С. 19–24.
6. Сычев, М. М. Химия отвердевания и формирования прочностных свойств цементного камня [Текст] / М. М. Сычев // Цемент. – 1978. – № 2. – С. 6
7. Ramkumar, S. Thermodynamic and Experimental Analyses of the Three-Stage Calcium Looping Process [Text] / S. Ramkumar, L.-S. Fan // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2010. – Vol. 49, Issue 16. – P. 7563–7573. doi:10.1021/ie100846u
8. Luginina, I. The Oxide Composition with a Controlled Expansion of Cement [Text] / I. Luginina, A. Cherkasov, R. Cherkasov // World Applied Sciences Journal. – 2013. – Vol. 25(12). – P. 1735–1739.

9. Manzano, H. Hydration of Calcium Oxide Surface Predicted by Reactive Force Field Molecular Dynamics [Text] / H. Manzano, R. J. M. Pellenq, F.-J. Ulm, M. J. Buehler, A. C. T. van Duin // Langmuir. – 2012. – Vol. 28, Issue (9). – P. 4187–4197. doi:10.1021/la204338m
10. Speziale, S. Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy [Text] / S. Speziale, H. J. Reichmann, F. R. Schilling, H. R. Wenk, P. J. M. Monteiro // Cem. And Concr. Res. – 2008. – Vol. 38, Issue 10. – P. 1148–1153. doi:10.1016/j.cemconres.2008.05.006
11. Stark, J. New approaches cement hydration, Part 2 [Text] / J. Stark, B. Moser, A. Eckart // Zement-Kalk-Gips. – 2001. – Vol. 2. – P. 114–119.
12. Sheeba, K. Calcium Hydroxide – A Great Calcific Wall [Text] / K. Sheeba, N. Inamdar, D. Akash [та ін.] / Journal of Orfacial Research. – 2011. – Vol. 1(1). – P. 128–133.
13. Potgieter, J. H. An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions [Text] / J. H. Potgieter, S. S. Potgieter, S. J. Moja, A. Mulaba-Bafubandi // Minerals Engineering. – 2002. – Vol. 15, Issue 3. – P. 201–203. doi:10.1016/S0892-6875(02)00008-0

Проаналізовано вплив фізико-хімічних параметрів процесу в автоклаві на утворення ниткоподібних кристалів гексатитанату калію. Результати експериментальних досліджень підтверджують можливість синтезу віскерів титанатів калію в гідротермальних умовах з отриманням високоякісної волокнистої кристалічної структури. Встановлено, що максимальний вихід довговолонистого продукту можна одержати при ступені заповнення реактора на 60 % і тиску 50 МПа

Ключові слова: гідротермальна реакція, автоклав, ниткоподібні кристали, гексатитанат калію, кінетичні моделі

Проанализировано влияние физико-химических параметров процесса в автоклаве на образование нитевидных кристаллов гексатитаната калия. Результаты экспериментальных исследований подтверждают возможность синтеза вискерев титанатов калия в гидротермальных условиях с получением высококачественной волокнистой кристаллической структурой. Установлено, что максимальный выход длиноволокнистого продукта можно получить при степени заполнения реактора на 60 % и давлении 50 МПа

Ключевые слова: гидротермальная реакция, автоклав, нитевидные кристаллы, гексатитанат калия, кинетические модели

УДК 548.5

СИНТЕЗ ТИТАНАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ ПОМОЩИ ГИДРОТЕРМАЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

В. П. Шапорев

Доктор технических наук, профессор*

E-mail: fiola2008@mail.ru

И. В. Питак

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: ipitak5@gmail.com

А. В. Шестопапов

Кандидат технических наук, доцент*

E-mail: pheonix_alex@mail.ru

*Кафедра химической техники и
промышленной экологии

Национальный технический университет
«Харьковский политехнический институт»
ул. Фрунзе, 21, Харьков, Украина, 61002

1. Введение

Сегодня известно два способа синтеза волокнистых титанатов щелочных, щелочноземельных металлов и оксидов титана, магния, иттрия. Один способ заключается в том, что смесь минерализатора (KF, KCl, K₂SO₄ и др.), щелочи и кислородных соединений титана нагревается до высоких температур 1000–1200 °С (при этом протекают реакции образования титанатов), образовавшийся раствор-расплав медленно охлаждаются [1]. При охлаждении протекает процесс кристаллизации продуктов реакции в виде волокон [2]. Затем из охлажденного расплава методом выщелачивания

выделяют волокна титанатов [3]. При этом диффузионные процессы, протекающие на фоне структурной и морфологической релаксации [4], интенсифицируются и как следствие рост новых фаз осуществляется в результате низкотемпературных ($T \approx (0,10 \div 0,3) T_{пл}$) процессов массопереноса [5], характерных для твердофазных процессов роста фаз в пленках [6]. При определенных условиях система границ может эволюционировать, взаимодействуя с диффузионными потоками, что приводит к резким изменениям кинетики роста новых фаз в следствии качественных изменений механизмов диффузии в системах с мигрирующими границами [7].