

Фролова Наталія Епінетівна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра технології оздоровчих продуктів, Національний університет харчових технологій, вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

E-mail: nef1956@mail.ru

Усатюк Олена Михайлівна, асистент, кафедра молекулярної та авангардної гастрономії, Національного університету харчових технологій, вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

E-mail: lленаusatiuk@gmail.com

Карпуніна Маргарита Віталіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра біотехнології продуктів бродіння і виноробства, Національного університету харчових технологій, вул. Володимирська, 68, м. Київ, Україна, 01601

E-mail: lady_margo@meta.ua

УДК 666.94.946

DOI: 10.15587/2313-8416.2014.31493

ВПЛИВ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ТЕХНОЛОГІЧНИХ ЧИННИКІВ НА ПРОЦЕСИ ГІДРАТАЦІЙНОГО ТВЕРДНЕННЯ КАЛЬЦІЮ ОКСИДУ

© Я. Б. Якимечко, Б. Б. Чеканський

В статті розглянуті деякі закономірності гідраційної активності кальцію оксиду. Досліджено процес структуроутворення кальцію оксиду при понижених температурах. Проведено термодинамічну оцінку міцності порцеланового каменю методом розрахунку енергетичного резерву. Встановлено, що під час тверднення негашеного вапна при обмеженні об'єму змінюється морфологія кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гідраційне тверднення кальцію оксиду відбувається також у вакуумі

Ключові слова: криогідрація, гідраційна активність, порцелановий камінь, морфологія кристалів, енерговміст системи, пептизація, контракція, віброактивація

Some regularities of hydration activity of calcium oxide are considered in the article. The process of structure formation of calcium oxide under low temperature is investigated. The thermodynamic evaluation of the strength of portlandite stone by method of the energy reserve calculation is conducted. It is established, that during the quicklime hardening at limiting the volume, the morphology of the crystals $\text{Ca}(\text{OH})_2$ is changed. Hydration hardening of calcium oxide is also occurred in a vacuum.

Keywords: kryohydration, hydration activity, portlandite stone, morphology of crystals, energy content of the system, peptization, contraction, vibroactivation

1. Вступ

Гідрація CaO в умовах підвищеної екзотермії супроводжується значними температурними деформаціями частинок твердої фази та дегідрацією новоутворень з руйнуванням утвореної структури. У результаті цих явищ процес гідрації негашеного вапна закінчується утворенням порошкоподібного гідратного вапна, основною причиною утворення якого є високий термодинамічно нестійкий стан кальцію оксиду, а також особливості будови його кристалічної ґратки [1, 2]. За таких умов не представляється можливим отримати міцний порцелановий камінь на основі промислового негашеного вапна.

2. Постановка проблеми

У будівельній практиці широко використовують принцип одержання штучного каменю методом кристалізації моногідратів у вигляді просторової системи міцно зв'язаних новоутворень. Цей принцип реалізується у гіпсових, магнезійних та інших в'язучих мономінерального складу. Процеси тверднення моногідратних систем підлягають єдиним закономірностям, тому повинна існувати можливість

отримання каменю під час гідрації кальцію оксиду та кристалізації порцелану.

Мета даних досліджень встановити умови, за яких відбувається гідраційне тверднення кальцію оксиду та розробити способи управління цим процесом.

3. Огляд літератури

Отримання в'язучих із оксидів металів вперше описано А. Мощанським та ін. [3], згідно даних якого оксид будь-якого металу проявляє в'язучі властивості при дотриманні певної швидкості його взаємодії з водою.

Теоретичні основи зменшення гідраційної активності CaO розроблені у роботах Л. Шпинової, М. Саницького та ін. [1, 4]. Показано, що за температури 0°C , через 7 діб міцність каменю на основі негашеного вапна досягає 30,2 МПа, що пояснюється відсутністю перегріву системи, підвищеною розчинністю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ за понижених температур та утворенням крупних кристалів порцелану.

Авторами [5] встановлено, що в режимі криогідрації суттєво змінюється механізм гідрації клінкерних мінералів. Експериментально досліджено процеси, що проходять у системі " $\text{CaO}-\text{H}_2\text{O}$ " в

умовах заморожування. Методика експерименту полягає в охолодженні до 0 °С тонкомеленого вапна, затвореного водою за температури +4 °С.

Показано [6–8], що під час охолодження випаленого вапна його поверхня покривається мономолекулярним шаром кальциту. Аналогічні процеси відбуваються під час довготривалого зберігання тонкомеленого негашеного вапна. Утворені прошарки кальциту сповільнюють доступ води до поверхні зерен СаО, що змінює швидкість гідратації. Морфологія та розмір кристалів СаСО₃ залежать від вологості та температури навколишнього середовища, а поверхнева карбонізація ефективно використовується для зменшення активності промислового вапна.

Аналіз літератури свідчить, що механізм гідратації СаО та шляхи регулювання його гідратаційною активністю привертають значну увагу дослідників. Вирішення цих проблем дозволило б ціленаправлено регулювати швидкість взаємодії СаО з водою та отримувати на його основі високоміцні в'язучі.

4. Фізико-хімічні та термодинамічні дослідження процесу гідратації кальцію оксиду

Проведені фізико-хімічні дослідження процесів взаємодії кальцію оксиду при понижених температурах за різної вологості навколишнього середовища. Результатами випробувань встановлено (табл. 1), що умови тверднення суттєво впливають на міцність зразків. Так, для зразків каменю, що тверднули на повітрі за температури 0 °С впродовж 14 дів спостерігається зростання міцності на стиск до 5,1 МПа, але через 28 дів міцність зменшується до 4,4 МПа. Через 84 доби на поверхні зразків вапна з'являються мікротріщини, міцність при цьому знижується до 2,2 МПа. Водночас, для зразків, що тверднули у воді спостерігається постійний приріст міцності на стиск. Так, через 28 дів міцність зростає до значення 5,7 МПа, а через 84 доби – до 8,9 МПа. Найвищі результати міцності каменю отримані в умовах криогідратації з попередньою витримкою за температури 0 °С упродовж однієї доби.

Таблиця 1

Вплив умов тверднення на міцність вапняного каменю (В/Т=0,50)

| № | Умови тверднення | Режими тверднення, дів | | Міцність на стиск, МПа, у віці, дів | | |
|---|-----------------------|------------------------|-------|-------------------------------------|-----|------|
| | | 0 °С | -4 °С | 14 | 28 | 84 |
| 1 | повітря (контрольний) | 14 | – | 5,1 | – | – |
| | | 28 | – | – | 4,4 | – |
| | | 84 | – | – | – | 2,2 |
| 2 | вода (+1 °С) | 14 | – | 4,3 | – | – |
| | | 28 | – | – | 5,7 | – |
| | | 84 | – | – | – | 8,9 |
| 3 | повітря | – | 14 | 1,7 | – | – |
| | | – | 28 | – | 2,5 | – |
| | | – | 84 | – | – | 3,1 |
| 4 | повітря | 1 | 13 | 6,8 | – | – |
| | | 1 | 27 | – | 7,2 | – |
| | | 1 | 83 | – | – | 12,5 |

За даними рентгенофазового аналізу основним продуктом гідратації СаО у воді за температури +4 °С є портландит, інтенсивність дифракційних максимумів якого зростає до 14 доби, водночас рефлекси СаО на дифрактограмах спостерігаються до 7 дів тверднення. Саме наявність негідратованого СаО є основною причиною падіння міцності у більш віддалені терміни тверднення зразків, що витримували на повітрі за 0 °С. Так, на дифрактограмах СаО, що тверднув на повітрі за температури 0 °С, лінії СаО спостерігаються до 9 доби тверднення.

На рентгенограмах зразків через 1 добу, які витримувались на повітрі перед заморожуванням виявлені рефлекси СаО та портландиту. Під час витримання на морозі спостерігається зростання ліній кальциту та зменшення інтенсивності рефлексів Са(ОН)₂. Це свідчить про те, що за від'ємних температур кальцію гідроксид інтенсивно карбонізується з утворенням карбонату кальцію.

За результатами термографічного аналізу розраховано втрати маси зразків за різних температур

тверднення (табл. 2). На основі отриманих експериментальних даних здійснено термодинамічну оцінку міцності згідно методики [5]. Зміна енерговмісту системи оцінювали енергетичним резервом (ЕР), значення якого залежить від природи і кількості гідратних фаз. Так, чим більше система виділила енергії, тим більше значення ЕР і більша міцність утвореного каменю. Тверднення СаО за температури – 4 °С супроводжується двома екзотермічними реакціями з утворенням Са(ОН)₂ та карбонізацією. За від'ємних температур спостерігається збільшення швидкості карбонізації, що сприяє зростанню ступеня гідратації СаО та зменшенню нерівномірності зміни об'єму, які супроводжуються спадом міцності.

Результатами досліджень встановлено, що процес карбонізації інтенсивно проходить за від'ємних температур та супроводжується зростанням величини ЕР з –112 КДж за температури 0 °С до –82 КДж за –4 °С. У результаті взаємодії Са(ОН)₂ та СО₂ виділяється найбільше енергії, а ступінь гідратації СаО зростає від 88,6 до 98,0 %.

Результати термічного аналізу

| № п/п | Умови тверднення | Вік тверднення, діб | | Ендоефекти, °С | | Втрати маси, мас. % | | Загальна втрата маси, % |
|-------|------------------|---------------------|------|----------------|-----|---------------------|------|-------------------------|
| | | 0°С | -4°С | I | II | I | II | |
| 1 | повітря | 28 | – | 510 | 845 | 23,4 | 6,9 | 30,3 |
| 2 | вода (+1 °С) | 28 | – | 515 | 830 | 28,7 | 2,5 | 31,2 |
| 3 | повітря | – | 28 | 508 | 865 | 9,1 | 28,7 | 38,8 |
| 4 | повітря | 1 | 27 | 506 | 870 | 10,0 | 29,2 | 39,2 |

Однак в умовах кріогідратації основний приріст міцності відбувається за рахунок кристалізації портландиту, оскільки кальцит виділяється у високодисперсному стані. Невисока міцність зразків, заморожених відразу ж після формування, пояснюється руйнуванням структури у результаті розширення кристаліків льоду. Важливим фактором, що впливає на формування міцності, є наявність у системі вільного СаО, гідратація якого в умовах додаткових температур при недостатці води призводить до значного падіння міцності. За від'ємних температур у результаті карбонізації кількість вільного СаО зменшується за рахунок більш енергетично вигідної реакції між СаО та СО₂. З метою перевірки даної гіпотези був проведений термодинамічний аналіз реакцій карбонізації. Вихідні дані для розрахунків наведені в табл. 3.



Для реакції 1 (температура +25°С):



$$\Delta H_{298}^0 = -1206,8 + 393,51 + 635,09 = -178,20 \text{ кДж/моль}, \quad (4)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 91,71 - 38,07 - 213,66 = -160,02 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \quad (5)$$

Те ж за температури -4°С:

$$\Delta H_{269}^0 = \Delta H_{298}^0 + \frac{\Delta a(T - 298) + \Delta b(T^2 - 298^2)}{2} + \frac{\Delta c}{3} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = -178,52 \text{ кДж/моль}, \quad (6)$$

$$\Delta S_{269}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right) = -160,63 \text{ Дж/моль}. \quad (7)$$

Розраховуємо значення енергії Гіббса:

$$\Delta G_{269}^0 = \Delta H_{269}^0 - 269 \cdot \Delta S_{269}^0 = -135,31 \text{ кДж/моль}. \quad (8)$$

Проводимо аналогічні розрахунки для температури +25°С:

$$\Delta H_{298}^0 = (-1206,8) + (-285,83) - (-985,12) - (-393,51) = 114,03 \text{ кДж/моль}, \quad (9)$$

$$\Delta S_{298}^0 = 91,71 + 69,95 - 213,66 - 88,39 = -140,39 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \quad (10)$$

За температури -4°С:

$$\Delta H_{269}^0 = \Delta H_{298}^0 + \frac{\Delta a(T - 298) + \Delta b(T^2 - 298^2)}{2} + \frac{\Delta c}{3} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) = -114,98 \text{ кДж/моль}, \quad (11)$$

$$\Delta S_{269}^0 = \Delta S_{298}^0 + \Delta a \ln \frac{T}{298} + \Delta b(T - 298) + \frac{\Delta c}{2} \left(\frac{1}{298^2} - \frac{1}{T^2} \right) = -140,89 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}. \quad (12)$$

Розраховуємо значення енергії Гіббса:

$$\Delta G_{269}^0 = \Delta H_{269}^0 - 269 \cdot \Delta S_{269}^0 = -77,00 \text{ кДж/моль}. \quad (13)$$

На основі проведених розрахунків встановлено, що в умовах кріогідратації більш енергетично вигідною є реакція взаємодії СаО з СО₂ повітря, що підтверджується зростанням кількості кальциту у продуктах гідратації за від'ємних температур та підвищенням ступеня гідратації СаО.

Згідно даних [9], під час гідратації СаО відбувається збільшення об'єму системи за рахунок явищ пептизації, в результаті чого відбувається падіння міцності, або руйнування вапняного каменю. Експериментально встановлено, що важливу роль при цьому відіграють процеси внутрішньої гідратації СаО, що посилюються диспергувальними явищами. За умов гідратації СаО в обмеженому об'ємі зменшується швидкість взаємодії СаО і формується міцний вапняний камінь.

З метою перевірення даної гіпотези були проведені фізико-механічні випробування зразків у стиснених умовах тверднення. Для сповільнення реакції гідратації СаО використовували добавку сахарози у кількості 0,50 мас. %.

Аналіз отриманих результатів свідчить (табл. 4), що під час тверднення вапна в умовах обмеження об'єму відбувається ущільнення вапняного каменю. Це проявляється у постійному зростанні міцності каменю та його середньої густини. Приріст міцності відбувається за рахунок збільшення міжмолекулярних контактів у кристалах портландиту. Отриманий камінь характеризується високою щільністю та відсутністю повітряних пор, при цьому їх кількість з часом тверднення зменшується.

Мікроструктура вапняного каменю у стиснених умовах тверднення, характеризується відсутністю чітко огранених кристалів (рис. 1, а), переважають частинки кулеподібної форми розмірами 5–10 мкм. Через 28 діб спостерігається укрупнення частинок та взаємне їх зростання, що у кінцевому випадку спричиняє зменшення пористості та збільшення середньої густини (рис. 1, б). У пізніші терміни тверднення (через 84 доби) відбувається перекристалізація портландиту з утворенням стовпчастих кристалів діаметром 5–8 мкм та висотою 22–25 мкм, які щільно заповнюють пори діаметром 100–120 мкм (рис. 1, в).

Таблиця 3

Вплив умов тверднення на термодинамічні параметри системи CaO – H₂O

| № | Умови тверднення | Режими тверднення, діб | | Реакція | ΔH, кДж | Вміст продукту реакції, моль, % | Ступінь гідратації, % | ΔH, кДж | EP, кДж | Сума EP, кДж | Міцність на стиск, МПа/ % |
|---|------------------|------------------------|-------|--|---------|---------------------------------|-----------------------|---------|---------|--------------|---------------------------|
| | | 0 °С | -4 °С | | | | | | | | |
| 1 | повітря (контр.) | 28 | - | CaO+H ₂ O=Ca(OH) ₂ | -65 | 72,8 | 88,6 | -47 | -18 | -112 | 4,4/100 |
| | | | | CH+CO ₂ =CaCO ₃ | -112 | 15,8 | | -18 | -94 | | |
| 2 | вода (+1°С) | 28 | - | CaO+H ₂ O=Ca(OH) ₂ | -65 | 89,4 | 95,1 | -58 | -7 | -113 | 5,7/129 |
| | | | | CH+CO ₂ =CaCO ₃ | -112 | 5,7 | | -6 | -106 | | |
| 3 | повітря | - | 28 | CaO+H ₂ O=Ca(OH) ₂ | -65 | 28,3 | 94,1 | -18 | -47 | -85 | 2,5/57 |
| | | | | CH+CO ₂ =CaCO ₃ | -112 | 65,8 | | -74 | -38 | | |
| 4 | повітря | 1 | 27 | CaO+H ₂ O=Ca(OH) ₂ | -65 | 31,1 | 98,0 | -20 | -45 | -82 | 7,2/163 |
| | | | | CH+CO ₂ =CaCO ₃ | -112 | 66,9 | | -75 | -37 | | |

Таблиця 4

Фізико-механічні властивості вапняного каменю (тверднення у стиснених умовах)

| Показник | Одиниці виміру | Значення у віці, діб | | |
|------------------------|-------------------|----------------------|------|------|
| | | 3 | 14 | 28 |
| Міцність при стиску | МПа | 15,6 | 25,5 | 38,7 |
| Водопоглинання | % | 10,5 | 8,9 | 6,2 |
| Середня густина | г/см ³ | 1,89 | 1,92 | 1,98 |
| Відкрита пористість | мас. % | 9,8 | 8,4 | 5,3 |
| Масове поглинання гасу | мас. % | 13,5 | 12,4 | 11,8 |

Дослідженнями встановлено, що в обмеженому об'ємі змінюється габітус кристалів портландиту. Так, за відсутності вільного простору змінюється напрям кристалізації Ca(OH)₂ з утворенням дугоподібних форм, які мають спільний центр (рис. 1, з).

Процеси структуроутворення не зупиняються також за відсутності у вапняному камені вільного CaO. Обмежений об'єм, наявність капілярної вологи та існування портландиту у вигляді дрібнодисперсних частинок різної форми створюють термодинамічні умови для перекристалізації з утворенням досконалих кристалічних форм. Збільшення розмірів кристалів портландиту відбувається відповідно до відомого принципу Гіббса-Кюри-Вульфа, згідно якого поверхня частинок (гідратів) набуває такої форми, яка відповідає мінімуму поверхневої енергії. Даний принцип дозволяє визначити симетрію кристалу після зовнішнього впливу на нього, оскільки в цей час він змінює свою точкову орієнтацію таким чином, що зберігає тільки елементи симетрії, спільні з елементами симетрії зовнішнього впливу. Так, через 360 діб спостерігається утворення паралельно зрощених стовпчатих кристалів портландиту висотою 50–60 мкм (рис. 1, д, е), напрям росту яких перпендикулярний до обтискувальної сили, яка обмежує розширення. Отже, стиснені умови змінюють габітус та морфологію кристалів портландиту, напрям їх росту та розміри. Фізико-механічними випробуваннями встановлено, що кристали портландиту щільно заповнюють простір та утворюють камінь з міцністю на стиск до 50,0–60,0 МПа.

Гідратація цементних мінералів та кальцію оксиду супроводжується безперервним зменшенням кількості вільної води та зростанням об'єму твердої фази, однак сумарний об'єм гідратованої системи

зменшується, що спричинено явищами контракції. Так, для CaO зменшення абсолютного об'єму становить 4,83 % [10]. На контракцію впливає величина водотвердого відношення. Під час збільшення В/Т для вапна від 0,3 до 1,0 величина контракції зростає у 2,2 рази. Контракція не зменшує зовнішній об'єм системи, а її наслідком у гідратованому камені є утворення пор та виникнення вакууму, під впливом якого пори заповнюються водою чи повітрям залежно від умов тверднення в'язучого.

У роботі досліджено контракцію під час гідратації вапна зі сповільнюючими добавками різної природи. Визначення проводились з допомогою U-подібного манометра при водовапняному відношенні 1,0. Встановлено (рис. 2), що під час гідратації CaO без добавок величина контракції змінюється за таким же законом, як і температура системи. При цьому максимальне значення контракції становить 64,0 мл/100 г CaO. Введення сповільнюючих добавок зменшує величину контракції. Так, кінцеве значення контракції при введенні 1,0 мас. % сахарози становить 29,7 мл/100 г CaO, а при використанні 5,0 мас. % гіпсу двогідрату – 14,5 мл/100 г. Найнижче значення контракції (7,4 мл/100 г) отримане під час використання бури (Na₂B₄O₇) у кількості 1,0 мас. %. Величина контракції прямопропорційно залежить від виходу вапняного тіста і може використовуватись як метод оцінки ефективності добавки за її впливом на гідратаційне тверднення CaO.

Швидкість гідратації CaO в умовах обмеженого об'єму зменшується за рахунок меншої площі контакту води із внутрішніми ділянками частинок вапна під час виникнення обтискувальних сил [11]. Аналогічний ефект отримано під час

гідратації CaO у вакуумі. Дослідження показали, що у результаті явищ контракції у закритому об'ємі утворюється розрідження до 160 мм. вод. ст. Методом термічного аналізу визначено швидкість тепловиділення у системі “CaO–H₂O” при різних значень початкового розрідження та вмісту вільного CaO (табл. 5). Експериментально встановлено, що змінюючи початкове розрідження, можна регулювати швидкість взаємодії CaO з водою. За величини

розрідження 100 мм вод. ст. виникають сприятливі умови для гідратаційного тверднення, оскільки максимальна температура системи не перевищує 55 °С, тобто не виникають явища перегріву та інтенсивного паровиділення як руйнують новоутворену структуру. Встановлено, що розрідження 100–150 мм вод. ст. досягають за рахунок контракції під час гідратації CaO у закритому об'ємі.

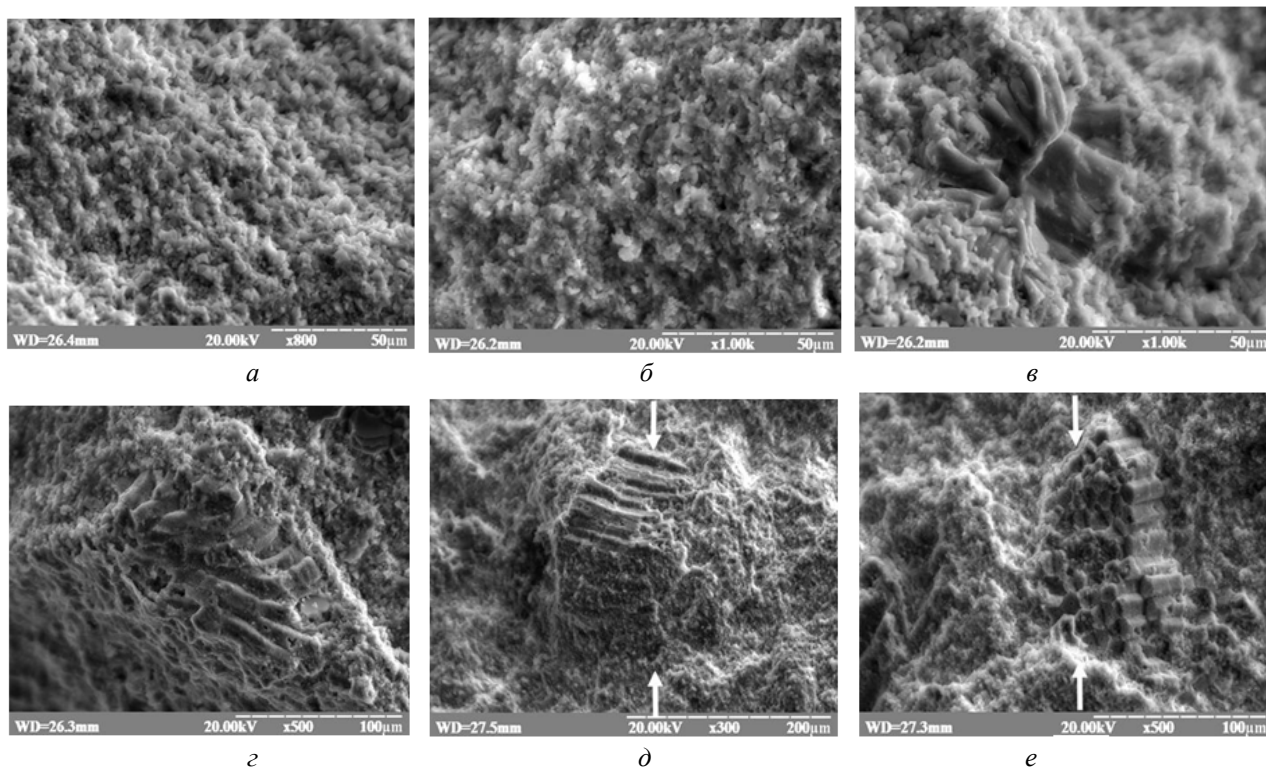


Рис. 1. Мікроструктура вапняного каменю у стиснених умовах тверднення через: а – 14 діб тверднення; б – 28 діб; в – 84 доби; г – 180 діб; д, е – 360 діб

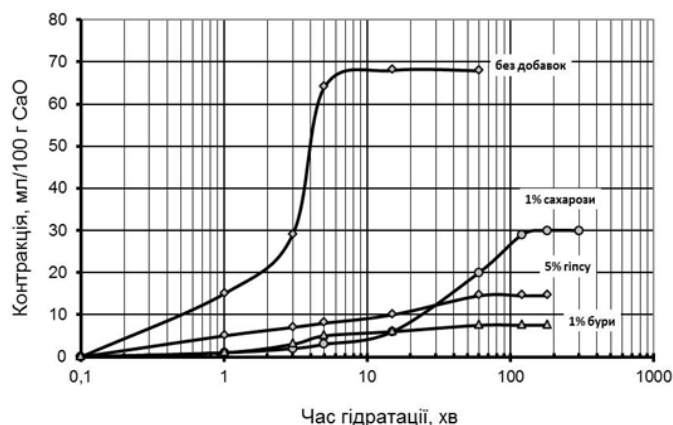


Рис. 2. Вплив добавок на величину контракції під час гідратації CaO

Таблиця 5

Вплив величини початкового розрідження на швидкість гідратації CaO (B/B=1,0)

| Розрідження, мм вод. ст. | Час досягнення максимальної температури, хв | Максимальна температура, °С | Вміст вільного CaO, мас.%, через, | | |
|-----------------------------|---|--------------------------------|-----------------------------------|------|------|
| | | | год | 3 | 24 |
| 50 | 30 | 78 | 3,6 | 0,2 | - |
| 100 | 75 | 54 | 7,8 | 2,5 | 0,5 |
| 150 | 186 | 45 | 25,1 | 10,7 | 5,8 |
| 200 | 620 | 32 | 54,7 | 28,7 | 15,6 |
| 250 | 846 | 25 | 68,5 | 40,6 | 36,8 |

Однією з причин, що ускладнює використання негашеного вапна для бетонів та розчинів, є падіння міцності вапняного каменю через 2–3 доби тверднення. Встановлено, що спад міцності відбувається за рахунок деформацій розширення під час гідратації СаО в умовах недостачі рідкої фази. Для усунення цього явища Б. Осінім [12] запропоновано витримувати виробу на основі негашеного вапна не менше 7 діб у вологих умовах, що забезпечує повне перетворення СаО в Са(ОН)₂ за невеликого пересичення рідкої фази та створює умови для росту досконалих кристалів портландиту.

Нерівномірність зміни об'єму викликають частинки вапна розмірами понад 30–50 мкм, які у присутності добавок сповільнювачів не встигають прореагувати до моменту створення кристалічного каркасу. Це явище усувається шляхом отримання монофракційного матеріалу, що на існуючому помольному обладнанні супроводжується значними енергетичними затратами, крім того відділення таких частинок від повітря представляє значну технологічну проблему.

Ефективним способом є мокре розмелювання негашеного вапна в агрегатах, що дозволяють зменшити розміри частинок вапна до 10–15 мкм до моменту початку тужавіння. Авторами [13] запропоновано спосіб віброактивації суспензій на агрегаті, що поєднує у собі віброактиватор та швидкісний змішувач. У процесі віброоброблення у водному середовищі виникають явища кавітації,

ультразвукові коливання та високоенергетичні механічні впливи, які викликають ефективне подрібнення частинок в'язучого.

З метою встановлення впливу віброактивації на міцнісні характеристики вапняного каменю проведено віброоброблення суспензії негашеного вапна з добавкою 0,5 мас. % сахарози та 5,0 мас. % гіпсу двогідрату при В/В=0,45 упродовж 5 хв (табл. 6). Використання тонкомеленого вапна з питомою поверхнею 420 м²/кг забезпечує зростання міцності через 3 доби до 24,8 МПа, однак надалі у результаті деструктивних процесів міцність знижується і через 56 діб не перевищує значень 20,7 МПа. При віброактивації відбувається скорочення термінів тужавіння початок тужавіння зменшується з 155 до 72 хв, при цьому через 1 добу міцність каменю становить 29,4 МПа і надалі зростає до значень 33,6 МПа. Отримані дані свідчать про те, що при віброактивації відбувається диспергування частинок вапна та усувається явище нерівномірності зміни об'єму, викликане грубодисперсними зернами СаО, а переважна кількість СаО перетворюється в портландит вже після 24 год тверднення.

Упродовж 14 діб формується основна структура каменю та досягається максимальна міцність. Подальший розвиток процесів структуроутворення визначається приростом міцності у результаті перекристалізації портландиту та її падінням за рахунок гідратації залишкового СаО у сформованій структурі.

Таблиця 6

Вплив віброактивації на фізико-механічні характеристики вапняного каменю

| Вид матеріалу | Початок тужавіння, хв | Міцність каменю на стиск, МПа / вміст вільного СаО, мас. %, у віці, діб | | | | | |
|-----------------------|-----------------------|---|----------|----------|-----------|----------|--------|
| | | 1 | 3 | 7 | 14 | 28 | 56 |
| необроблене вапно | 155 | 18,5/8,9 | 24,8/5,6 | 19,8/3,5 | 17,4/1,9 | 17,1/0,7 | 20,7/– |
| віброактивоване вапно | 72 | 29,4/2,8 | 30,1/0,9 | 32,1/0,1 | 33,0/0,05 | 33,1/– | 33,6/– |

5. Апробація результатів досліджень

У результаті проведених аналітичних та експериментальних досліджень розроблено склади композиційних в'язучих речовин з переважаючим типом портландитового тверднення, які зменшують клінкерну складову і є базовими для створення виробництва нових видів цементів та виробів спеціального призначення (теплоізоляційних, парота повітропроникних, з високою енергією розширення тощо).

За результатами досліджень на ТзОВ «Силікатчик» здійснено випуск 24000 м³ газобетону марок за густиною D400, D500 та D600, у складі якого використовували негашене вапно з добавками натрію сульфату та високодисперсного гіпсу двогідрату. На КП «Хмельницький КБМ» здійснено серійний випуск теплоізоляційного газобетону марки за густиною D200 з добавками негашеного вапна. На відокремленому підрозділі «Львівспеценергоремонт» проведено випуск декоративних виробів підвищеної

морозостійкості на основі модифікованих вапняно-гіпсових в'язучих.

6. Висновки

Утворення міцного каменю при гідратаційному твердненні СаО досягається внаслідок направлено впливу на кінетику тепловиділення реакції гідратації. Встановлено, що в умовах криогідратації енергетично вигідною є взаємодія СаО з СО₂ повітря, що підтверджується збільшенням кількості кальциту у продуктах гідратації за від'ємних температур та зростанням ступеня гідратації СаО до 98,0 %, у результаті чого вапняний камінь досягає значення міцності на стиск до 12,5 МПа, при цьому основний приріст міцності відбувається за рахунок посиленої карбонізації системи.

Швидкість гідратації СаО змінюється за рахунок сповільнення процесів диспергування портландиту в умовах обмеженого розширення, за яких відбувається зрощення мікрокристалів з утворенням міцного кристалічного каркасу. При

цьому відбувається процес адаптаційного тверднення з утворенням великої кількості паралельно зрощених стовпчастих кристалів висотою 50–60 мкм перпендикулярно до сили, що обмежує розширення.

Важливу роль при гідратації CaO відіграють явища контракції. Витримування вапняного тіста у закритому об'ємі при значенні розрідження 100–120 мм вод. ст. сприяє гідратаційному твердненню системи, оскільки максимальна температура не перевищує 55 °С.

Віброоброблення вапняних суспензій за оптимальних параметрів обумовлює зменшення розмірів вихідних частинок CaO, за рахунок чого не відбувається падіння міцності каменю на основі портландиту.

Література

1. Саницкий, М. А. Некоторые вопросы кристаллохимии цементных минералов [Текст] / М. А. Саницкий. – К.: УМК ВО, 1990. – 64 с.
2. Klein, D. H. Homogeneous nucleation of calcium hydroxide [Text] / D. H. Klein, M. D. Smith // Talanta. – 1968. – Vol. 15, Issue 2. – P. 229–231. doi: 10.1016/0039-9140(68)80227-9
3. Мощанский, Н. А. Представление о природе минеральных вяжущих на основе периодического закона Менделеева и учения о метастабильных состояниях [Текст] : В кн. Труды совещания по химии цемента / Н. А. Мощанский; под ред. П. П. Будникова. – М.: Госстройиздат, 1956. – 518 с.
4. Шпынова, Л. Г. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня [Текст] / Л. Г. Шпынова, В. И. Чих, М. А. Саницкий та ін.; под ред. Л. Г. Шпыновой. – Львов: Вища школа, 1981. – 160 с.
5. Умань, Н. И. Твердение цементных минералов при пониженных температурах [Текст] / Н. И. Умань, Л. Б. Сватовская, В. П. Овчинникова // Цемент и его применение. – 1998. – № 5, 6. – С. 26–28.
6. Zeilhofer, J. Vollautomatische Kalk-Trockenloschanlage [Text] / J. Zeilhofer, C. Ploetz // Zement-Kalk-Gips. – 1998. – Vol. 51. – P. 494–499.
7. Wolter, A. The kinetics of the hydration of quicklime [Text] / A. Wolter, S. Luger, G. Schaefer // Cement Lime Gypsum. – 2004. – Vol. 8. – P. 60–68.
8. Ramachandran, V. S. Mechanism of Hydration of Calcium Oxide [Text] / V. S. Ramachandran, P. J. Sereda, R. F. Feldman // Nature. – 1964. – Vol. 201. – P. 288–289. doi: 10.1038/201288a0
9. Якимечко, Я. Б. Кінетичні параметри гідратації CaO в розчинах електролітів [Текст] / Я. Б. Якимечко, В. А. Волошинець // Технології та дизайн. Електронне фахове видання. – 2012. – № 1 (2). – С. 11. – Режим доступу: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/td/2012_1/2012-1.html
10. Galmarini, S. Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment [Text] / S. Galmarini, A. Aimable, N. Ruffray, P. Bowen // Cement and Concrete Research. – 2011. – Vol. 41, Issue 12. – P. 1330–1338. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.04.009

11. Löhmus, H. A Trend to the Production of Calcium Hydroxide and Precipitated Calcium Carbonate with Defined Properties [Text] / H. Löhmus, A. Rāni, U. Kallavus, R. Reiska // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 80, Issue 5. – P. 911–919. doi: 10.1002/cjce.5450800514

12. Осин, Б. В. Исследование процессов структурообразования и деструкции известково-песчанного бетона на стадии гидратационного твердения извести [Текст] / Б. В. Осин, В. В. Волков, А. С. Диделкул и др. // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1972. – № 1. – С. 70–73.

13. Гуйтур, В. И. Активатор цемента [Текст] / В. И. Гуйтур // Строительные материалы и конструкции. – 1991. – № 4. – С. 34.

References

1. Sanitsky, M. A. (1990). Some questions of the crystal chemistry of cement minerals. Kiev. UMK VO, 64.
2. Klein, D. H., Smith, M. D. (1968). Homogeneous nucleation of calcium hydroxide. Talanta, 15 (2), 229–231. doi: 10.1016/0039-9140(68)80227-9
3. Moschansky, N. A. (1956). Idea of the nature of mineral binders based on Mendeleev's periodic law and the doctrine of the metastable states. In book: Proceedings of the meeting on the chemistry of cement, 114–125.
4. Shpynova, L. G., Chih, V. I., Sanitsky, M. A. (1981). Physico-chemical basis of structure formation of cement stone. Lviv. Vyscha shkola, 160.
5. Uman, N. I., Svatovskaya, L. B., Ovchinnikova, V. P. (1998). Hardening cement minerals at low temperatures. Cement and its Applications, 5(6), 26–28.
6. Zeilhofer, J., Ploetz, C. (1998). Vollautomatische Kalk-Trockenloschanlage. Zement-Kalk-Gips, 51, 494–499.
7. Wolter, A., Luger, S., Schaefer, G. (2004). The kinetics of the hydration of quicklime. Cement Lime Gypsum, 8, 60–69.
8. Ramachandran, V. S., Sereda, P. J., Feldman, R. F. (1964). Mechanism of Hydration of Calcium Oxide. Nature, 201, 288–289. doi: 10.1038/201288a0
9. Yakymchko, Y. B., Voloshynch, V. A. (2012). The kinetic parameters of hydration of CaO in electrolyte solutions. Technology and design. Electronic issue, 1(2), 11. Available at: http://www.nbu.gov.ua/e-journals/td/2012_1/2012-1.html
10. Galmarini, S., Aimable, A., Ruffray, N., Bowen, P. (2011). Changes in portlandite morphology with solvent composition: Atomistic simulations and experiment. Cement and Concrete Research, 41 (12), 1330–1338. doi: 10.1016/j.cemconres.2011.04.009
11. Löhmus, H., Rāni, A., Kallavus, U., Reiska, R. (2002). Trend to the Production of Calcium Hydroxide and Precipitated Calcium Carbonate with Defined Properties. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 80 (5), 911–919. doi: 10.1002/cjce.5450800514
12. Osin, B. V., Volkov, V. V., Didelkul, A. S. (1972). Investigation of the processes of structure formation and destruction of lime-sand concrete curing stage hydration of lime. Izvestia vuzov. Construction and architecture, 1, 70–73.
13. Gyitur, V. I. (1991). Activator of cement. Building materials and constructions, 4, 34.

Дата надходження рукопису 13.11.2014

Якимечко Ярослав Богданович, 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

Чеканський Богдан Богданович, кафедра хімічної технології силікатів, Національний університет “Львівська політехніка”, вул. С. Бандери, 12, м. Львів, Україна, 79013

E-mail: chbb@meta.ua