

Результати визначення водопоглинання та міцності випалених зразків вказують на інтенсифікацію спікання матеріалу під час випалу за одночасного росту величини водопоглинання у міру додавання вуглевмісного компонента. Внаслідок додаткової поризації за рахунок вигорання органічної складової вуглевідходів істотно знижується середня густина черепка до рівня нижче 1450 kg/m^3 , який дає змогу за випуску порожнистих виробів домогтися отримання продукції класу середньої густини, менше 1,2. Особливо характерним є позитивний вплив додатка на міцність випаленого матеріалу, насамперед під час випробування на згин. Випалені зразки без додатка мають марку за міцністю менше М 100, а за згину не досягають мінімальних показників для М 75. Введення в глину ВВЗ в кількості 20 % і вище забезпечує можливість досягнення марки М 125 та М 150 під час дотримання регламентованих показників міцності на згин.

Висновок. Використання відходів флотаційного збагачення вугілля в технології стінової кераміки забезпечує зменшення чутливості мас до сушіння, покращує спікання за збереження високопористої структури матеріалу, що загалом дає змогу отримувати вироби підвищеної ефективності.

1. ДСТУ БВ. 2. 7-1 2008. «Цегла та камені рядові і лицьові. Технічні умови». 2. Швайка Д.Н. *Справочник мастера по производству стеновой керамики.* – К.: Будівельник, 1990. – 184 с. 3. Бурмистров В.М., Петрова Т.Н., Кузьмина А.П. *Использование отходов углеобогащения для производства стеновых керамических изделий / сб. трудов ВНИИстрой.* – 1975. – Вып. 31/59. – С. 3–35.

УДК 666.94

Я.Б. Якимечко, О.С. Хіта, А.І. Шепінько, Б.Р. Панчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ОТРИМАННЯ ВИСОКОАКТИВНОГО ГІДРАТНОГО ВАПНА ДЛЯ СИЛКАТНИХ ФАРБ

© Якимечко Я.Б., Хіта О.С., Шепінько А.І., Панчук Б.Р., 2011

Встановлено технологічні параметри одержання гідратного вапна, що характеризується високою дисперсністю, підвищеною білизною та стабільністю дисперсій на його основі. Встановлено, що найбільш активне гідратне вапно можна отримати під час гасіння тонкомеленого СаО в розчинах дисахаридів за одночасної механічної активації.

Ключові слова: гідратне вапно, сахароза, трегалоза, гідратація.

The technological parameters of hydrated lime were obtained in the process of work. The hydrated lime is characterized by high dispersion, high whiteness and stability of dispersions on it's basis. It was established that the most active hydrated lime can be obtained by slaking of CaO fine powder using solutions of disaccharides with simultaneous mechanical activation.

Keywords: hydrated lime, saccharose, trehalose, hydration.

Постановка проблеми. Останнім часом зростає попит на оздоблювальні матеріали, в яких основним в'язучим компонентом є гідратне вапно. Це, зокрема, вапняні фарби призначені як для зовнішнього, так і для внутрішнього використання, тинькувальні системи, реноваційні розчини, суміші для реставрації та відновлення старовинних пам'яток архітектури. Використання вапна пов'язано з тим, що воно надає багато цінних властивостей готовому матеріалу, зокрема високу тріщиностійкість, повітря- та паропроникність за одночасної високої механічної міцності на згин та розтяг.

Основні напрями покращання властивостей гідратного вапна, пов'язані з одержанням частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$ якомога менших розмірів, аж до колоїдних, що в кінцевому рахунку підвищує його здатність до карбонатного тверднення.

Технологія виготовлення високодиспергованого гідратного вапна, запатентована фірмою Kalk Kontor [1], полягає в процесі ефективного подрібнення вапняних частинок у десольвері у присутності води, що призводить до утворення високоактивного вапна. Композиції на основі такого вапна мають високі фізико-механічні показники: високу адгезію до основи та стійкість до висолів. На основі диспергованого гідрату білого вапна розчини характеризуються високою капілярною пористістю, доброю паро- і повітропроникністю, легко модифікуються та твердіють без додатків органічних смол.

З метою одержання високоякісного продукту запропоновано різні технологічні прийоми гасіння вапна [2]. Високодисперсне вапно-порохнявку отримують за двостадійного гасіння вапна надлишком води з подальшим висушуванням його тонкомеленим негашеним вапном до вологості 1...3 %.

Велика увага дослідників приділяється підвищенню довговічності вапняних тинькувальних розчинів та їх сумісності з основою старовинних будівель. Запропоновано для одержання вапняних сграфіто використовувати вапняне тісто, витримане більше одного року у спеціальних умовах. Такий матеріал характеризується високою пластичністю та покрівельною здатністю [3].

Важливим моментом в технології одержання в'язучих на основі гідратного вапна є управління процесами гідратації та утворення нових фаз, оскільки це дасть змогу цілеспрямовано регулювати та прогнозувати властивості отриманих композицій. Одним із напрямів такого регулювання є хімічні модифікатори, які змінюють морфологію кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [3, 6].

Мета роботи – дослідити характер впливу добавок ізомерних дисахаридів – сахарози та трегалози на механізм гідратації CaO та властивості кінцевого продукту – гідратного вапна.

Методи досліджень і матеріали. Як матеріали для дослідження використовувалось негашене вапно з вмістом активних $\text{CaO} + \text{MgO} - 98,5\%$ та часом гасіння – 5 хв, а як ізомерні дисахариди – сахароза та трегалоза. Швидкість проходження реакції оцінювали шляхом вимірювання температури за відсутності тепловідведення в посудині Дюара. Якість гідратного вапна оцінювали за ступенем білизни та за розміром кристалітів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ методом визначення швидкості осідання суспензії у насиченому розчині вапна.

Результати досліджень. Для одержання гідратного вапна запропоновано таку схему його отримання, що включала певну послідовність технологічних операцій: розмелювання грудкового негашеного вапна → змішування тонкомеленого вапна з водним розчином дисахарату → гасіння в високошвидкісному десольвері → витримка готового продукту в герметичні тарі. Така схема дає можливість змінювати параметри окремої стадії та впливати на якість кінцевого продукту.

На першому етапі досліджувалась кінетика гідратації CaO з добавками сахарози та трегалози. Сахароза та трегалоза належить до невідновлювальних дисахаридів. Асиметрична молекула сахарози побудована із залишків *a-D*-глюкопіранози і *b-D*-фруктофуранози, які сполучені між собою *a-1,2*^c-глікозидним зв'язком, в якому беруть участь обидва глікозидні гідроксили [4]. На відміну від симетричної молекули трегалози, в молекулі сахарози є активний гідроксил, схильний до дисоціації по кислотному типу. Ця відмінність, а також деяка різниця у взаємному розташуванні гідроксильних груп і атомів кисню в молекулах дисахаридів, відіграють істотну роль за хімічної взаємодії як в об'ємі, так і на поверхні частинок CaO .

Сахароза здатна утворювати міцні іонні зв'язки з атомами кисню кристалічної ґратки CaO , які доповнені водневими зв'язками з атомами кисню (рис. 1). У той самий час молекула трегалози утворює значно менш міцний зв'язок. Ця відмінність прийнята як характерна ознака кількісного визначення адсорбційної активності сахаридів на кальційвмісній поверхні.

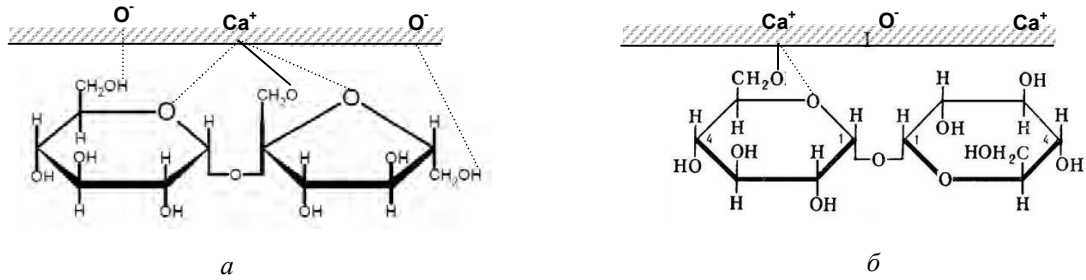


Рис. 1. Схема адсорбційної взаємодії молекули сахарози (а) та молекули трегалози (б) з поверхню частинок CaO

Важливе значення під час адсорбції вуглеводнів кальційвмісною поверхнею має також величина рН. Це підтверджують проведені спеціальні дослідження з визначення кількості адсорбованої сахарози на речовинах з різними величинами рН їх суспензій: тонкомеленому кальциті (CaCO_3) та півводному гіпсу ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$). Для кількісного визначення сахарози була використана її властивість утворювати фіолетове забарвлення з іонами Co^{2+} у лужному середовищі [5]. Суспензії отримували змішуванням відповідних речовин з 0,0 5% розчином сахарози за співвідношення В/Т = 10. Після витримки від 15 хв до однієї доби суспензію відфільтровували. 10 мл фільтрату доводили дистильованою водою до об'єму 100 мл та додавали 5 мл 5 % розчину NaOH. До отриманого розчину вливали під час перемішування 10 мл 1 % розчину $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Інтенсивність фіолетового забарвлення визначали на фотокалориметрі.

Виявлено, що в нейтральному середовищі суспензії $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ адсорбції сахарози фактично не спостерігається. Аналогічні результати отримані під час визначення кількості поглинутої сахарози нейтральною суспензією CaCO_3 (рис. 1). У той самий час у лужному середовищі суспензії кальциту (рН=12,5) кількість поглинутої сахарози становила 35 % від загальної її кількості. Ці дані говорять про те, що адсорбційна активність сахарози в системі кальційвмісний мінерал-сахароза-вода зумовлена утворенням хімічних зв'язків з поверхнею, оскільки фізична адсорбція сахариду на гідрофільних поверхнях з водних розчинів неможлива через конкуренції розчинника.

Інший характер кривої поглинання сахарози спостерігається в суспензії CaO. Так, концентрація сахарози у фільтраті різко падає, починаючи з 20 хв, та досягає мінімального значення після 2 год гідратації вапна. Цей час збігається з максимальною температурою гасіння вапна, коли відбувається лавиноподібне утворення зародків $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис.2).

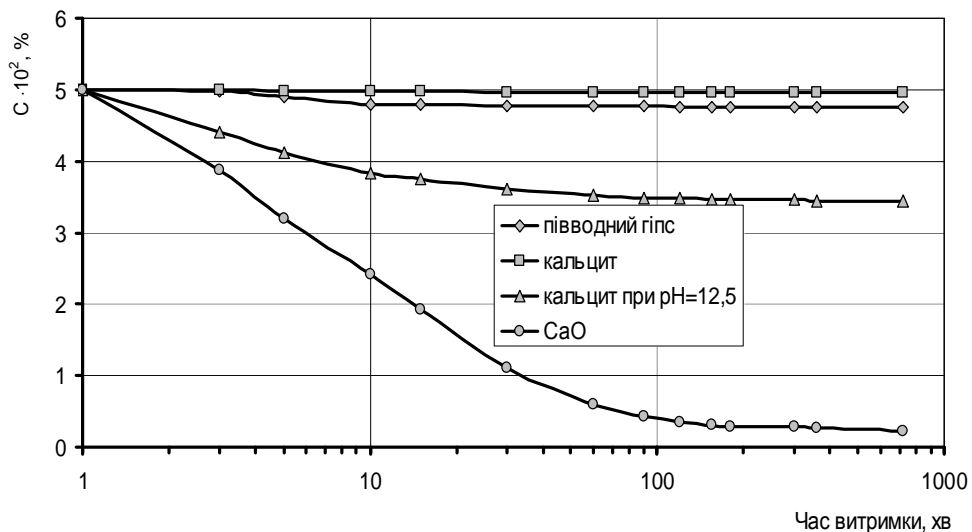


Рис. 1. Кінетика зміни концентрації сахарози у суспензіях кальційвмісних мінералів

Для трегалози отримані такі самі залежності, однак кількість адсорбованого вуглеводню значно нижча. Очевидно, що різна активність сахаридів на кальційвмісній поверхні пов'язана з будовою молекул сахарози та трегалози. Про важливу роль адсорбційної активності можна судити за результатами визначення тепловиділення вапна в присутності цих сахаридів. За однакової кількості сахарози та трегалози (1 % від маси вапна) на кривій гасіння CaO з добавкою трегалози можна спостерігати три максимуми. Перший належить до тепловиділення в результаті змочування, другий після 10 хв перемішування можна зарахувати до теплоти, пов'язаної з розчиненням трегалози. Як бачимо, 1 % трегалози збільшує час гасіння з 5 хв у вапна без добавки, до 40 хв – з добавкою. Однак слід відмітити, що найбурхливіше реакція гасіння починається після 20 хв і досягає максимальної швидкості через 40 хв, при цьому процес гасіння нагадує мікрровибух, а температура суміші досягає 110 °С.

У присутності сахарози час гасіння розтягується до 100 хв за максимальної температури 100 °С. Наявність невеликого максимуму після 10 хв може бути пов'язана з проходженням екзотермічної реакції між CaO та C₁₂H₂₂O₁₁ з утворенням кальцію сахарату за схемою, показаною на рис. 2.

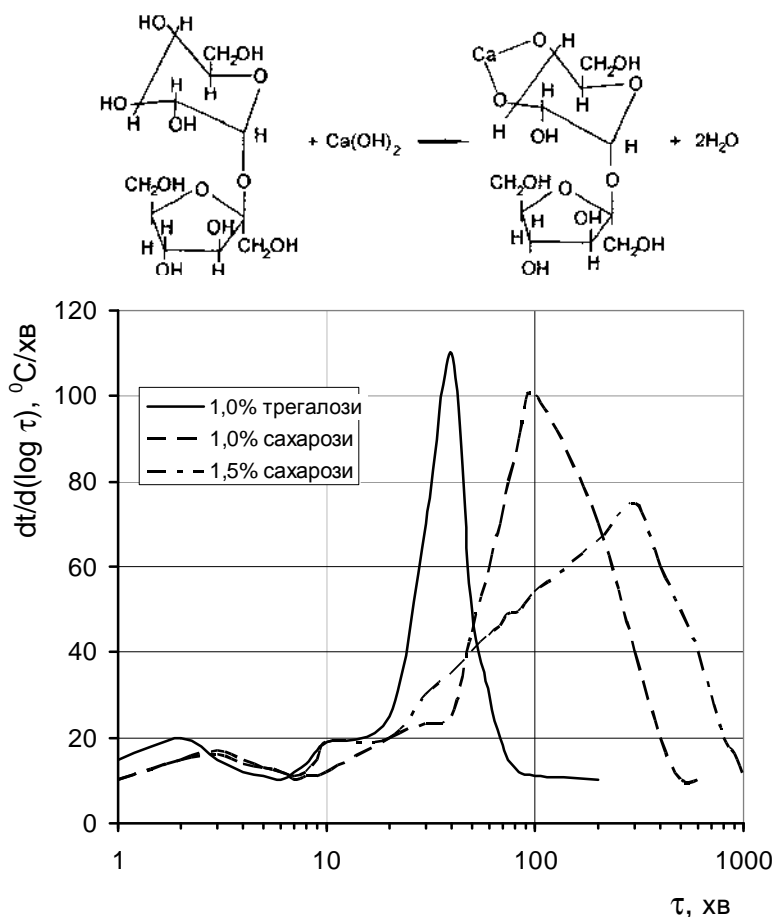


Рис. 2. Кінетичні криві тепловиділення CaO у присутності сахаридів

Аналіз отриманих даних дає можливість зробити висновок, що зміна кінетики гідратації CaO під дією сахарози зумовлена сповільнюючим ефектом, причиною якого є явища адсорбційної взаємодії сахариду з поверхневими шарами частинок CaO. При цьому може відбуватись адсорбційне модифікування нової кристалічної фази – Ca(OH)₂. Сповільнення гідратації пов'язано зі зменшенням швидкості розчинення Ca(OH)₂ в результаті утворення на гідратованій поверхні шару, стабілізованого вуглеводом, дрібнодисперсними кристалітами Ca(OH)₂, а також за рахунок сповільнення процесів перекристалізації в умовах “гомогенного зародкоутворення”, тобто за високих перенасичень, необхідних для зародкоутворення через неможливість обростання вже існуючих частинок, покритих адсорбційними оболонками. Аналогічні результати отримані під час вивчення процесів гідратації індивідуальних клінкерних мінералів в розчинах сахаридів [6].

Гідратне вапно отримували шляхом швидкісного перемішування у десольвері водної суспензії меленого негашеного вапна з різними кількостями добавок сахарози. Частота обертів ротора – 2000 об/хв, час перемішування – 20 хв.

Проведені фізико-хімічні випробування отриманого гідратованого продукту показали, що збільшення вмісту сахарози (таблиця) призводить до зменшення швидкості осідання вапна в насиченому розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Це свідчить про зростання дисперсності готового продукту. Так, нормальна густина вапняного тіста стандартної консистенції, отриманого з добавкою 1 % сахарози, зростає на 3 % порівняно з гідратним вапном без добавок. Оскільки основне призначення гідратного вапна – це виготовлення на його основі тонкошарових покриттів, зміцнення яких проходить за рахунок карбонатного тверднення вапна, то слід очікувати, що вапно з більшою дисперсністю буде характеризуватись підвищеною швидкістю взаємодії з CO_2 повітря.

Важливою характеристикою гідратного вапна є нерівномірність зміни об'єму. Згідно з ДСТУ Б В.2.7-90-99 цю характеристику визначають шляхом виготовлення зразків-паляничок із цементно-вапняної суміші нормальної густоти та випробування їх кип'ятінням протягом двох діб. Однак такий метод не завжди дає відтворювані результати. Відсутність регламентування характеристик цементу (активності в ранні терміни тверднення, кількості та виду добавок тощо) дуже часто сприяє отриманню помилкових результатів. Так, трапляються випадки, коли вапно, витримавши випробування на нерівномірність зміни об'єму, у виробі під час зберігання в повітряно-сухих умовах протягом 2...3 міс викликає руйнування структури. Неточність цього методу може бути пов'язана з виникненням так званого "кремнеземистого ефекту", коли вільне вапно за підвищених температур вступає в реакцію з активними кремнеземистими компонентами цементу. Ми встановили, що за певних умов кількість вільного вапна, яке не викликає зміни об'єму може перевищувати 10 %. Найточнішим, на нашу думку, є петрографічний аналіз, який дає змогу визначити кількість вільного CaO з похибкою $\pm 0,05$ %. Встановлено, що під час гасіння вапна в розчині сахарози кількість CaO не перевищує 0,85 %. Тобто можна стверджувати про об'ємну стабільність цього вапна (таблиця).

Показники якості гідратного вапна

Показники	Вапно, гашене без добавок	Вапно, гашене з 1 % сахарози
Вміст активних $\text{CaO}+\text{MgO}$, мас. %	67,9	67,8
Вміст вільного CaO , мас. %	0,85	0,34
Ступінь білизни, %	64,0	71,0
Водоутримувальна здатність, %	95,6	95,5
Стандартна консистенція вапняного тіста, %	51,6	53,3
Вологість, %	3,2	2,8
Середня швидкість осідання водо-вапняної суспензії, мм/хв	1,75	0,90 (0,5 % сахарози) 0,87 (1,0 % сахарози) 0,66 (1,5 % сахарози) 0,34 (2,0 % сахарози)

Для збереження високої пластичності вапняного тіста у фарбах необхідно запобігти агломерації частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Цього можна досягнути введенням у суміші речовин-диспергаторів. Так, високоефективними диспергаторами є натрієві поліакрилати, які ефективні під час введення їх в кількості 0,15...0,20 %. Стабільність частинок вапна також можна підвищити захисним колоїдами, які, залежно від довжини ланцюгів, можуть по-різному впливати на стабільність дисперсій. Ми встановили, що використання високомолекулярних видів метилцелюлози (Тилоза МН30000) погіршує стабільність дисперсій. Низьков'язкі типи метилцелюлози (Тилоза МН200) незначно змінюють стабільність системи. Найефективнішими виявились ефіри целюлози з середньою довжиною ланцюгів (Тилоза МН4000). Слід відмітити, що ефективна кількість Тилози МН4000 для суспензій гідратного гашеного вапна без добавок становила 0,2 %, а для вапна з

сахарозою – 0,075 %. Отримані результати свідчать про зростання стабільності дисперсій, отриманих на основі механічно-активованого гідратного вапна з добавками сахарози.

1. Високодисперсне гідратне вапно фірми Kalk Kontor. Режим доступу: www.kalk.ru/index. 2. Boynton R.S. Chemistry and technology of lime and limestone / Boynton R.S // 2nd ed. John Wiley & Sons, Inc. – New York, 1980. – P.578. 3. Дементьева Л.Б., Ханукаев Р.С. О долговечности фасадных покрытий [Электронный ресурс]: Мат. науч.-прак. конф. “Реставрация в храме памятнике”. – СПб., 2006. – Режим доступу: <http://www.isaac.spb.ru/cathedra/num2>. 4. Ластухін Ю.О. Органічна хімія / Ю.О. Ластухін, С.А. Воронов. – Львів: Центр Європи, 2006. – 867 с. 5. Шапиро Д.К. Практикум по биологической химии / Д.К. Шапиро; под ред. акад. А.С. Вечера. – Минск: Высшая школа, 1976. – 288 с. 6. Иванова Е.В. Влияние углеводов на процессы структурообразования и химического взаимодействия в пастах индивидуальных минералов портландцемента: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: спец. 02.00.11 “Коллоидная химия”/ Е.В. Иванова. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 1985. – 24 с.

УДК 661.881.22-122:66.046.51

Я.І. Вахула¹, Х.С. Бесага¹, М.В. Добротворська²
¹Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів,
² Інститут монокристалів НАН України

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОВЕРХНІ НАНОЧАСТИНОК ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ, ДОПОВАНИХ СІРКОЮ

© Вахула Я.І., Бесага Х.С., Добротворська М.В., 2011

Досліджено елементний склад глибинного та поверхневого шару наночастинок порошку титану (IV) оксиду, допованого сіркою (S-TiO₂). Встановлена залежність питомої поверхні від технологічних особливостей синтезу порошку.

Ключові слова: наночастинки порошку TiO₂, допованого сіркою.

The volumetric composition and surface composition of titanium oxide nanoparticles doped with sulphur (S-TiO₂) has been investigated and the dependence of specific surface area of technological powder synthesis features has been proved.

Keywords: nanoparticles doped TiO₂ powder sulfur.

Вступ. Титану (IV) оксид належить до промислових матеріалів, які викликають інтерес багатьох науковців через високу хімічну стабільність та напівпровідникову природу. Це зумовило його використання в електроніці, оптиці, медицині, каталізі та інших сферах промисловості. Зокрема TiO₂, допований сіркою, зарекомендував себе як високоефективний фотокаталізатор у процесах утилізації органічних забруднювачів [1–3]. Відомо, що питома поверхня (S_{птг}) має вагомий вплив на фотокаталітичну реакцію розкладу [1]. Чим вища питома поверхня матеріалу, тим більшим є його потенціал адсорбції/десорбції, і, як наслідок, висока фотокаталітична активність. Менший розмір частинок характеризується більшим співвідношенням поверхня /об’єм і більшим об’ємом пор [2].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. У [2] досліджено, що найвищу питому поверхню має чистий порошок TiO₂, а допування його сіркою призводить до зменшення питомої поверхні. Аналогічна залежність проявляється у [3]. Однак у [4] внаслідок допування питома поверхня зростає, проте кількість сірки у цьому зразку значно менша, а частинки більші за розміром. У [5] досліджено співвідношення між площею питомої поверхні зразків та розміром частинок і встановлено, що менший розмір частинок не завжди відповідає меншому значенню питомої