

одержати гранули округлої форми діаметром від 2 до 15 мм. Середня густина гранул, висушених до постійної маси, становить 1,7–1,9 г/см³ за міцності окремих гранул до 8–10 кгс/см².

Поризування одержаних гранул виконували за вищенаведеним режимом. В результаті випалу за температури 1000 °С одержали сипкий гранульований матеріал насипною густиною 100–200 кг/м³ та водопоглинанням менше за 5,0 %.

Висновки

Отже, в результаті проведених досліджень розроблено ряд шихтових складів мас системи скло – глина – туфіт, на основі яких за швидкісним режимом випалу ($T_{\max} = 950$ °С) можна отримати дрібнопористий черепок середньою густиною $0,3 \div 0,4$ г/см³.

Розроблено конструкцію та оптимальні параметри роботи лабораторного барабанного гранулятора, що використовується для гранулювання гранул різного фракційного складу із дрібнодисперсних порошків.

Розроблено технологічні параметри поризування дрібнодисперсних гранул (фр. 3–10 мм) із розроблюваних мас, що дає змогу одержати сипкий гранульований матеріал насипною густиною 100–200 кг/м³ та водопоглинанням менше за 5,0 %.

1. Демидович Б. К. *Производство и применение пеностекла.* – Минск, 1972. 2. Зайцева Е.И. *Поризованный теплоизоляционный материал на основе стеклобоя: автореф. канд. дисс.* – М., 1998. 3. *Физико-химические основы получения пористых материалов из вулканических стекол / А.А. Крупа.* – К.: Вища школа, 1978. – 136 с. 4. Семеген Р.И. *Легкие заполнители для бетонов из цеолитсодержащих пород Карпат: автореф. дис. канд. тех. наук.* – Львов, 1990.

УДК 666.9:691

О.С. Хіта, А.І. Шепінько

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ДОСЛІДЖЕННЯ КАРБОНАТНОГО ТВЕРДНЕННЯ ТОНКОШАРОВИХ ВАПНЯНИХ ПОКРИТТІВ

© Хіта О.С., Шепінько А.І., 2012

Досліджено процеси карбонатного тверднення тонкошарових вапняних покриттів і способи його пришвидшення з використанням хімічних додатків та механічної обробки при отриманні вапняного тіста.

Ключові слова: гідратне вапно, сахароза, карбонізація, кальцит.

The processes of carbonate hardening of thin-layer lime coatings and the ways of its speeding up, by using chemical applications and mechanical processing upon receipt of lime paste is researched.

Key words: hydrated lime, saccharose, carbonization, calcite.

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'язане з тим, що воно надає ряд цінних властивостей готовому матеріалу, зокрема підвищену тріщиностійкість, високу повітро- та паропроникність та водночас високу механічну міцність на згин та розтяг.

Розширення діапазону використання вапняних будівельних матеріалів і виробів на їх основі можливе за рахунок підвищення їх експлуатаційних властивостей: міцності, водостійкості, морозостійкості. Покращити ці властивості матеріалів і виробів на основі вапна можна, використовуючи полімерні складники різного призначення та створюючи умови, за яких досягається максимальна швидкість карбонізації вапна.

Карбонатне тверднення вапна зумовлене двома процесами: кристалізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ під час висихання вапняних розчинів і карбонізації гідроксиду кальцію з утворенням кальциту. Цей процес проходить передусім в поверхневих шарах. Карбонізація глибинних шарів відбувається повільно, оскільки, по-перше, кількість CO_2 в атмосфері становить лише 0,04 %, а, по-друге, утворюється плівка із CaCO_3 , яка має низьку проникність. Тому в центральній частині добре ущільнених розчинів довгий час зберігається значна кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [1].

Встановлено, що карбонізація найінтенсивніше відбувається при вологості виробів 5–8 %. При повному висиханні виробів, як і при надмірному їхньому зволоженні, процес припиняється [2, 3]. Використання каталізаторів, зокрема дисахаридів, дає змогу значно прискорити процес карбонізації.

Мета роботи – встановлення оптимальних умов карбонізації тонкошарових вапняних покриттів.

Методи досліджень і матеріали

Для отримання гідратного вапна використовували негашене вапно з вмістом активних $\text{CaO} + \text{MgO}$ – 98,5 % та часом гасіння – 5 хв, а як ізомерний дисахарид – сахарозу. Стійкість поверхневого шару оцінювали визначенням рівня рН із зануренням його у дистильовану воду. Виміри проводили за допомогою іоніметра лабораторного И-160МИ. Водоутримувальні характеристики визначали ваговим методом. Мікроструктуру утвореного вапняного покриття досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO-40.

Результати досліджень

Відомо [3], що швидкість карбонізації можна підвищити, зменшуючи розміри вихідних частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В роботі використано спосіб одержання високодисперсного гідратного вапна, в якому є такі стадії: гасіння вапна в 1 % розчині сахарози з подальшою обробкою отриманого тіста у спеціальній вібраційній установці. У результаті таких технологічних операцій отримали вапно з розміром частинок 0,5–1,0 мкм.

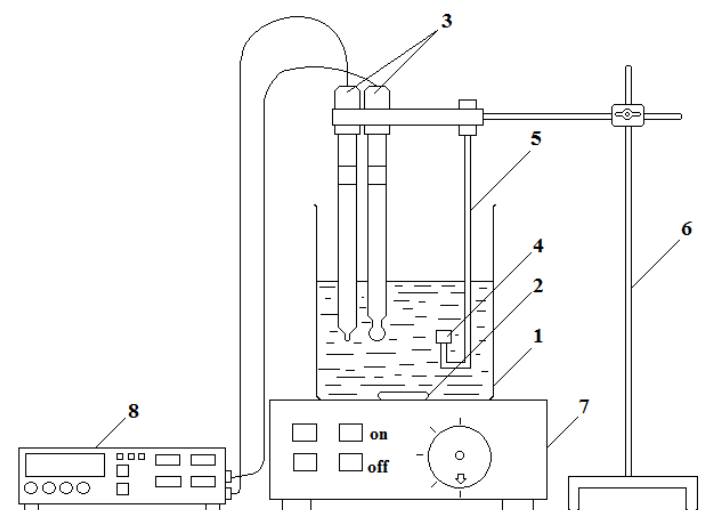


Рис. 1. Схема установки для визначення величини рН:

1 – скляний стакан; 2 – робочий елемент мішалки; 3 – пара електродів; 4 – ємкість для вапняного тіста; 5 – пластмасовий тримач; 6 – штатив; 7 – мішалка; 8 – рН-метр

Утворення CaCO_3 на поверхні вапняного покриття надає йому міцності. Доступ вуглекислого газу і води з повітря до незакарбонізованого вапна значно зменшується. При замочуванні такого покриття у воді зі збільшенням карбонізованого шару зменшується розчинність Ca(OH)_2 і, відповідно, знижується рівень рН.

Визначали швидкість розчинення у воді Ca(OH)_2 вапняного тіста, отриманого хімічним і механічним диспергуванням, у спеціальній установці (рис. 1). Вапняне тісто стандартної консистенції помістили в ємкість 4, щільно упакувавши. Надлишок вапняного тіста зрізали ножом.

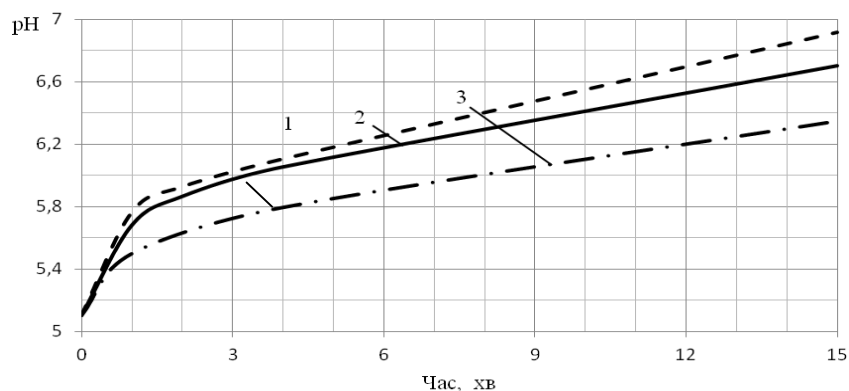


Рис. 2. Кінетика зміни рН вапняного покриття на основі гідратного вапна:
1 – без добавок; 2- з добавкою 1 % сахарози; 3 – з добавкою 1 % сахарози та віброобробкою

На рис. 2 наведено результати рН-метрії вапняних покриттів, отриманих на основі гідратного вапна, модифікованого різними способами. Покриття витримували одну добу в нормальних умовах.

Для покриття на основі гідратного вапна без добавок характерний плавний підйом величини рН зі зміною від 5,1 до 6,2 протягом 15 хв (рис. 2, крива 1). Водночас під час занурення покриття, виготовленого на основі гідратного вапна, отриманого з добавкою 1 % сахарози, спостерігалось різке зростання величини рН з 5,1 до 5,8 протягом 1 хв (рис. 2, крива 2). Кінцеве значення рН дещо вище і становить 6,7. Віброобробка підвищує швидкість розчинення поверхневого шару, про що свідчить різкий підйом кривої рН (рис. 2, крива 3) – величина рН становить 6,9.

Така відмінність пов'язана з проходженням карбонізації за різними стадіями. Очевидно, що кінцевим продуктом на поверхні, отриманій з гідратного вапна без добавок, є кальцит. У присутності сахарози процес карбонізації проходить у дві стадії – з утворенням проміжного продукту – $\text{Ca(HCO}_3)_2$. Підвищена величина рН також пов'язана із зростанням частки розчинного Ca(OH)_2 у вигляді дрібних частинок.

Важливою характеристикою фарб є поверхнева міцність, яка визначається будовою верхнього шару покриття. Міцність вапняних фарб залежить від глибини карбонізації поверхні. Одним із факторів, який впливає на ступінь перетворення Ca(OH)_2 в CaCO_3 , є наявність певної кількості рідкої фази в порах зовнішнього шару. Враховуючи це, здатність гідратного вапна деякий час утримувати воду у своїй структурі є важливою характеристикою фарби. Визначення цієї здатності (рис. 3) показало, що найменша швидкість випаровування води характерна для поверхні, виготовленої на основі гідратного віброактивованого вапна з добавкою 1 % сахарози. Це пояснюється тим, що в результаті віброобробки різко зменшується розмір частинок Ca(OH)_2 та зростає питома поверхня, що підвищує здатність утримувати воду.

Кінетику втрати вологи визначали на пластиковій пластині розміром 100*100 мм, на котру пензликом наносили шар вапняної суспензії, після чого, використовуючи напрямні рейки завтовшки 0,5 мм та металевий шпатель, зрізали надлишок маси, надаючи покриттю однакової товщини по всій площі поверхні. Використовували вапняну суспензію з в'язкістю на В3-4 20 с. Визначали зміну маси випарованої вологи щогодини. Температура та відносна вологість середовища становила відповідно 20 ± 2 °C та 40 ± 4 %. Отримані результати подані у вигляді графіка на рис. 3.

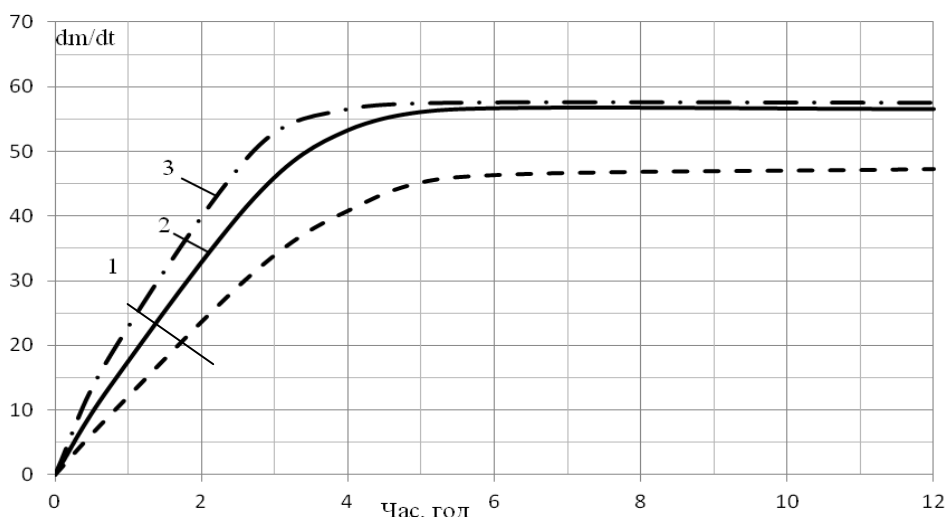


Рис. 3. Кінетика втрати вологи вапняного покриття на основі вапна, загашеного в:
1 – 1 % розчині сахарози з подальшою віброобробкою; 2 – 1 % розчині сахарози; 3 – воді

Високодисперсне вапно має здатність утримувати значно більшу кількість води, ніж звичайне, завдяки великій питомій поверхні. Результати дослідження показують, що вапняне покриття, отримане гасінням вапна у розчині сахарози та з подальшою віброобробкою, має набагато вищу водоутримувальну здатність, ніж покриття, отримані на основі вапна, загашеного у воді та розчині сахарози.

Карбонізація вапняного каменю являє собою складні структуро-хімічні процеси, що проходять у багатокомпонентній системі. Причому участь у цих процесах беруть тверда, рідка та газоподібна фази [2]. Швидкість перетворення $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на CaCO_3 для різних видів вапна вивчали на зразках вапняного каменю у вигляді кубиків із ребром 1 см, які після 24 год твердіння помістили в термостат, де підтримувалися такі теплові умови: температура 20 ± 2 °C та відносна вологість 40 ± 4 %. Ступінь карбонізації визначали за результатами зміни маси зразків (рис. 4). Встановлено, що карбонізація зразків, виготовлених зі звичайного гідратного вапна, проходить зі змінною швидкістю впродовж 80 днів (рис. 4, крива 1). Ступінь карбонізації зразків на віброактивованому вапні з добавкою 1 % сахарози є значно нижчою (рис. 4, крива 2). Причому процес перетворення гідроксиду в кальцит практично зупиняється, незважаючи на наявність у системі сахарози, що є ефективним каталізатором карбонізації вапна [3].

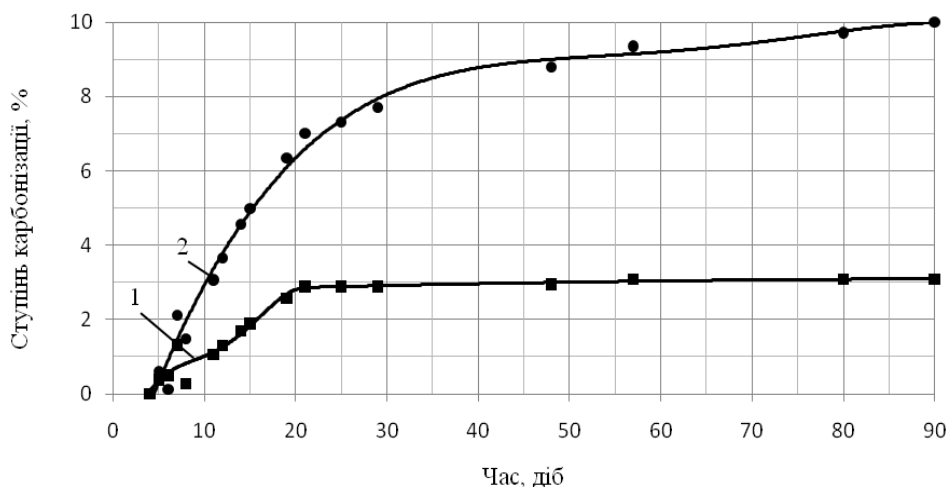


Рис. 4. Кінетика карбонізації загашеного вапна в:
1 – 1 % розчині сахарози з подальшою віброобробкою; 2 – воді

Швидкість карбонізації вапна у верхньому шарі вапняного кубика значно зростає під час гасіння його у розчині сахарози, порівняно із гасінням у воді. Після карбонізації верхнього шару вода і вуглекислий газ проникають углиб покриття значно повільніше, тому карбонізація у товщині вапна відбувається набагато менш інтенсивно.

Щоб встановити причини, що пояснюють різну швидкість карбонізації зразків, проведено електронно-мікроскопічні дослідження поверхневих шарів вапняного покриття (рис. 5) та поверхонь перпендикулярних зламів (рис. 6).

Поверхня каменю зі звичайного вапна утворена ущільненими кристалами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (рис. 5, а). Можна спостерігати також поодинокі кристали кальциту у вигляді листоподібних утворень з розміром 1–2 мкм. На поверхні вапняного каменю з віброактивованого вапна (рис. 5, б) виявлено суцільне покриття із пластинчатих частинок CaCO_3 неправильної форми розміром 10–15 мкм. Причому в місцях контакту між ними спостерігається утворення великої кількості кристалітів кальциту у вигляді видовжених листоподібних форм. Взаємне їхнє проростання зміцнює поверхневий шар та надає йому блиску.

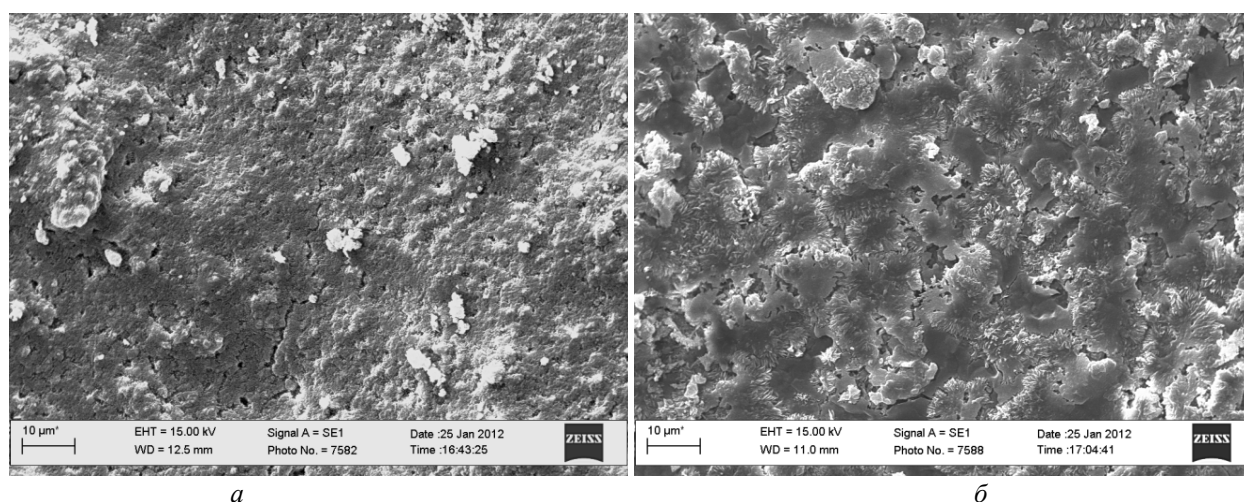


Рис. 5. Мікрофотографії поверхні вапняного каменю, що тверднув 1 добу: а – на основі гідратного вапна; б – на основі віброактивованого вапна з додатком 1 % сахарози

Для структури поверхневого шару вапняного каменю на гідратному вапні характерна підвищена пористість (рис. 6, а), причому кристали кальциту з'являються по всій товщині шару у вигляді листоподібних та дендритних утворень.

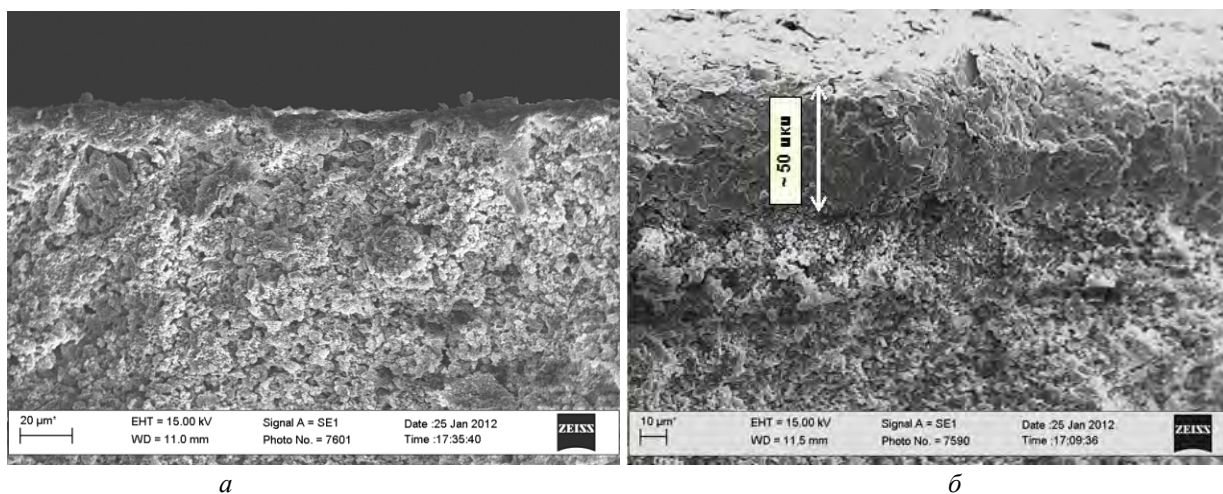


Рис. 6. Мікрофотографії поверхні зламу вапняного каменю, що тверднув 1 добу: а – на основі гідратного вапна; б – на основі віброактивованого вапна з додатком 1 % сахарози

На поверхні зламу каменю на основі віброактивованого вапна можна виділити два прошарки (рис. 6, б). Зовнішній прошарок товщиною близько 50–60 мкм утворений пластинами кальциту, які щільно упаковані та з'єднані у суцільний моноліт. В нижньому прошарку кількість кристалів моноліту набагато менша, однак його щільність набагато вища, ніж у каменя на звичайному гідратному вапні.

Висновки

Фізико-механічні дослідження поверхневого шару вапняного каменю показали, що в результаті віброобробки вапняного тіста з добавкою сахарози зростає дисперсність частинок $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а це, своєю чергою, створює умови для формування щільного карбонізаційного шару. В перші години витримання на повітрі в такому шарі утворюються гідрокарбонати та сахарати кальцію, що підтверджують дані рН-метрії. За результатами електронної мікроскопії, карбонатний шар утворений пластинчастими кристалами кальциту, щільно упакованими в моноліт, який зменшує доступ CO_2 всередину вапняного каменю.

1. John Blamey, Dennis Y. Lu, Paul S. Fennell, E. J. Anthony *Reactivation of CaO-Based Sorbents for CO₂ Capture: Mechanism for the Carbonation of Ca(OH)₂* // *Industrial & Engineering Chemistry Research*; Sep. 2011, Vol. 50 Issue 17, p. 10329–10333. 2. Любомирский Н.В. *Термодинамическое обоснование искусственной карбонизации извести* / Н.В. Любомирский // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – Одеса: Зовнішнерекламсервіс. – 2010. – Вип. 38. – С. 426–431. 3. Kemperla J. *Precipitation of calcium carbonate from hydrated lime of variable reactivity, granulation and optical properties* / J. Kemperla, J. Mačekb / *Faculty of Chemistry and Chemical Technology, University of Ljubljana, Slovenia: Available online 9 June 2009.*

УДК 666.94

Я.Б. Якимечко, Р.І. Семенен, Б.Р. Панчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ОСОБЛИВОСТІ ОДЕРЖАННЯ РОМАНЦЕМЕНТУ З МЕРГЕЛІВ ТА МЕРГЕЛИСТИХ ВАПНЯКІВ ГАЛИЧИНИ

© Якимечко Я.Б., Семенен Р.І., Панчук Б.Р., 2012

Розглянуто сучасні проблеми розвитку в'язучих реставраційних матеріалів та короткі історичні відомості про них. Визначено технологічні параметри одержання романцементу та гідралічного вапна з мергелів та мергелистих вапняків Галичини. Встановлено та підібрано оптимальний температурний режим випалу порід у лабораторних печах.

Ключові слова: мергель, мергелистий вапняк, випал, романцемент, гідралічне вапно.

The paper considers the current problems of binding restoration materials and brief historical information about them. The technological parameters of obtaining the roman cement and hydraulic lime of marl and marlaceous limestone of Galicia were identified in the process of work. It was established and selected the optimum temperature of calcination of rocks in laboratory furnaces.

Key words: marl, marlaceous limestone, calcinations, roman cement, hydraulic lime.

Постановка проблеми

Збереження архітектурної спадщини є важливим завданням в культурному розвитку держави. Розвиток реставрації як науки повинен базуватись на наукових засадах, що дасть підставу для