

Як показали результати досліджень (рис. 2, крива 1) для плиток, відпресованих при питомому тиску 21,4 МПа, відкрита пористість зразків під час проходження їх через 4–9 секції печі порівняно висока (34–36 %), що забезпечує дифузію необхідної кількості кисню для максимально можливого вигорання органічних домішок і запобігання каталітичному відкладенню вуглецю. Внаслідок цього в зломі випалених плиток чорна серцевина відсутня. Проте невисокий тиск пресування плиток зумовлює порівняно велике значення їх водопоглинання, яке становило 4,1 %.

Пресування плиток при питомих тисках 35,8 та 50,2 МПа (рис. 2, криві 2,3) дозволили зменшити їх водопоглинання відповідно до 1,4 та 0,9 %, проте черепок при цьому характеризувався наявністю чорної серцевини, розміри якої збільшувалися із збільшенням тиску пресування. Очевидно, що це пов'язано з більшим вихідним ущільненням черепка та меншою відкритою пористістю під час всього періоду випалу, що значно зменшило можливість дифузії кисню у внутрішні шари черепка та вигорання органічних домішок.

Поряд з питомим тиском пресування, значний вплив на газопроникність черепка виявляє вологість прес-порошку. Так при високій вологості сировинного порошку (6 %; рис. 3, крива 1), внаслідок щільного спресування зерен, газовиділення продуктів реакцій і дифузії кисню значно сповільнюються, що призводить до утворення сприятливих умов для встановлення відновного середовища всередині черепка і формування чорної серцевини. Навпаки, при невеликих вологостях прес-порошку (2–4 %, криві 2,3) більше розпушена структура відпресованого сирівцю дозволяє пришвидшити виділення газоподібних продуктів реакцій з середини черепка і полегшує дифузію кисню, що сприяє перебігу реакцій переважно окиснювального типу. При цьому розміри чорної серцевини зменшуються до мінімуму (вологість 4 %) або ж вона зникає взагалі (вологість 2%).

Висновки. Отже, відкрита пористість черепка та характер її зміни під час випалу має вирішальний вплив на встановлення окисного чи відновного середовища всередині керамічних виробів. Своєю чергою пористість черепка значною мірою залежить від тиску пресування та вологості прес-порошку, збільшення яких призводить до ущільнення маси, сповільнення або припинення дифузії кисню і формування у внутрішніх шарах плиток відновного середовища, що фіксується наявністю чорної серцевини у зломі випалених виробів.

УДК 666.942

Я.Б. Якимечко, Г.М. Коваль, Н.І. Петровська, Л.Я. Паращук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ АКТИВАТОРІВ ТВЕРДІННЯ НА ГІДРАТАЦІЮ АНГІДРИТОВОГО В'ЯЖУЧОГО

© Якимечко Я.Б., Коваль Г.М., Н.І.Петровська, Паращук Л.Я., 2007

Наведено вплив активаторів на процеси гідратації ангідритового в'язучого з фосфогіпсу та його фізико-механічні характеристики.

Influence of activators on processes of hydration anhydrite binding agent of phosfogypsum and his physicommechanical characteristics is investigated.

Постановка проблеми. На сьогодні номенклатура гіпсових в'язучих обмежена будівельним, формувальним, медичним гіпсом, які випускаються за технічними умовами заводів-виготовлювачів. У зв'язку з цим важливим є організація виробництва ангідритових в'язучих, що володіють потужним комплексом покращених фізико-технічних властивостей (вироби мають високу твердість, стійкість до стирання, підвищену водостійкість), і сухих будівельних сумішей на їх основі. Окрім того, ангідритове в'язуче є досить перспективним завдяки низькій вартості сировини і невисоких затрат на її переробку.

Оскільки гідратація ангідритового в'язучого відбувається досить повільно порівняно з будівельним гіпсом, тому в його склад необхідно вводити активатори твердіння, дія яких полягає у здатності підвищувати розчинність ангідриту під час замішування його з водою [1, 2]. Швидкість гідратації ангідриту значною мірою залежить від виду активатора, тому для створення матеріалу з комплексом заданих властивостей на його основі необхідно підібрати ефективний активатор твердіння.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Гідратація ангідритових в'язучих відбувається в технічно реальні терміни в тому разі, якщо ангідрит розмелений найтонше або при достатній тонині помолу і наявності активаторів твердіння. Активація твердіння ангідриту [3] за допомогою хімічних реагентів більше розповсюджена; способи активзації твердіння можна розділити за хімічним складом добавок: сульфатна активація (за допомогою сульфатів лужних металів, кислих сульфатів), лужна активація ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH), переважно лужна (портландцементний клінкер, доменний шлак, шлакопортландцемент тощо), змішана, яка включає лужний компонент та сульфат [4].

На сьогодні недостатньо вивчені особливості впливу активаторів на гідратацію ангідритових в'язучих, зокрема на основі фосфогіпсу.

Мета роботи полягає в підборі ефективних активаторів твердіння, дослідженні їх впливу на процеси гідратації та фізико-механічні властивості ангідритового в'язучого з фосфогіпсу.

Методи досліджень і матеріали. Фізико-механічні випробування здійснювали з використанням методик, викладених в стандартах для гіпсових в'язучих. Процеси гідратації досліджували за допомогою класичних методів диференційно-термічного і рентгенофазового аналізів.

Як вихідні матеріали в роботі використовували ангідритове в'язуче, отримане високотермічною обробкою фосфогіпсу, та активатори твердіння – сульфат алюмінію та портландцемент марки ПЦ І-500.

Результати досліджень. Ангідритове в'язуче, отримане за допомогою випалу фосфогіпсу при температурі 900°C , має покращені фізико-механічні характеристики – підвищену міцність на стиск і згин, стійкість до стирання, високу тріщиностійкість. Однак істотним недоліком цього в'язучого є низька міцність каменю в початковий період.

З метою прискорення швидкості гідратації синтезованого ангідритового в'язучого в його склад вводили сульфат алюмінію, в кількості 0,5, 1 і 2% від маси в'язучого. У табл.1. наведено фізико-механічні характеристики ангідритового в'язучого з додатками різної кількості сульфату алюмінію, які показують, що підвищення міцності при стиску і згині каменю відбувається у разі введення сульфату алюмінію в кількості більше 0,5%. Так, при додаванні 1% активатора до ангідритового в'язучого міцність каменю вже на 1 добу зростає з 9,7 МПа до 18,3 МПа при стиску і з 1,08 МПа до 4,12 МПа під час згину відповідно, однак на 28 добу темп набору міцності сповільнюється порівняно з каменем без додатків. Збільшення кількості $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ до 2% призводить до спаду міцності гіпсового каменю. Тому максимальний вміст сульфату алюмінію, що вводиться в склад ангідритового в'язучого, потрібно обмежити 1%.

Таблиця 1

Фізико-механічні властивості ангідритового в'язучого з добавкою сульфату алюмінію ($\text{В/Г} = 0,23$)

К-ть добавки, %	Міцність зразків при стиску/згині, МПа, у віці, діб				
	1	7	14	21	28
-	9,74/1,08	14,09/1,16	36,9/8,90	46,14/11,0	48,0/11,46
0,5	9,53/3,58	10,65/4,51	26,84/5,17	35,74/6,35	39,84/7,93
1	18,34/4,12	20,8/5,48	36,20/6,39	42,39/9,72	45,68/10,16
2	16,45/3,94	18,74/4,89	29,87/5,44	31,65/7,86	35,63/8,38

З літературних даних відомо [5], що в склад випаленого гіпсу гідралічні добавки можна вводити в невеликих кількостях, внаслідок чого зростає швидкість і відповідно початкова міцність. У роботі використовували портландцемент в кількості 3 – 10% від маси в'язучого. Як видно з рис.1, у разі введення портландцементу міцність каменю при стиску і згині зростає в усі терміни тверднення, але під час збільшення портландцементу до 10% спостерігається спад міцності, що можна пояснити утворенням надлишкової кількості еtringіту. Кристалізація його в порах гіпсового каменю призводить до деструктивних процесів. Найкращі результати отримані при введенні 5% портландцементу, при цьому міцність каменю при стиску і згині на 28 добу становить відповідно 52,2 МПа і 16,92 МПа.

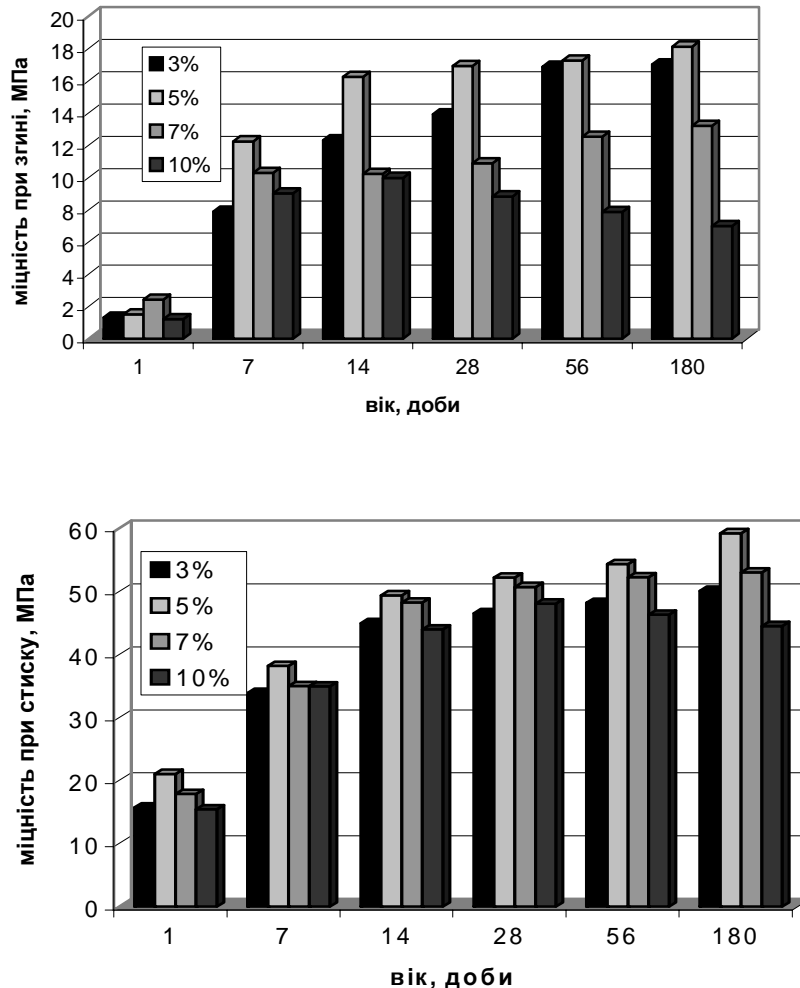


Рис. 1. Вплив портландцементу на кінетику набору міцності ангідритового в'язучого з фосфогіпсу

У роботі здійснені дослідження впливу портландцементу на ступінь гідратації ангідритового в'язучого. Встановлено (рис.2), що каталітична дія портландцементу проявляється після 14 доби твердіння, причому при збільшенні кількості портландцементу до 7% закономірно зростає ступінь гідратації в'язучого з 34,0 до 38,5%. Збільшення кількості портландцементу до 10% не дає позитивного ефекту, про що свідчить зменшення ступеня гідратації. До 28 доби кількість $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ у складі без активаторів становить 69,2%, з додатком портландцементу – від 74,1% до 62,1% під час його збільшення від 3 до 10%.

При визначенні фазового складу продуктів гідратації за допомогою рентгенофазного аналізу гідратованого 6 місяців гіпсового каменю встановлено, що при введенні 5% портландцементу до ангідритового в'язучого спостерігається зменшення інтенсивності піків ангідриту ($d=3,49; 2,85; 2,47; 2,32; 2,20; 1,86$) та зростання піків $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d=7,6; 4,27; 3,05; 2,86; 2,67$). Це свідчить про зростання швидкості гідратації у в'язучого з додатками портландцементу.

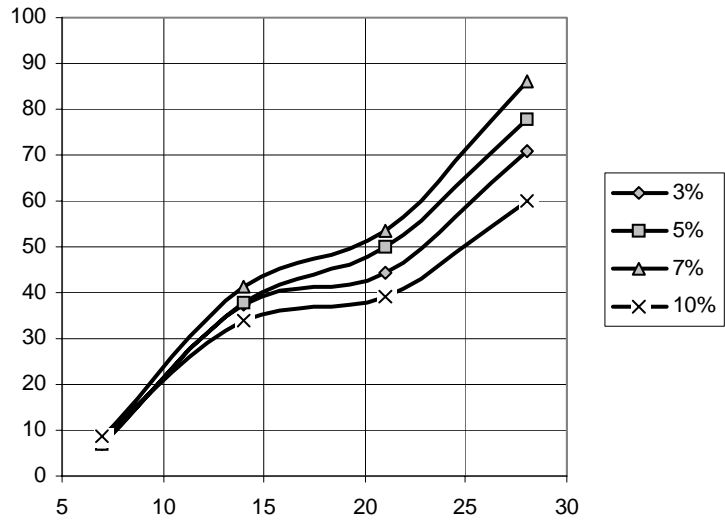


Рис. 2. Вплив кількості портландцементу на ступінь гідратації ангідритового в'язучого

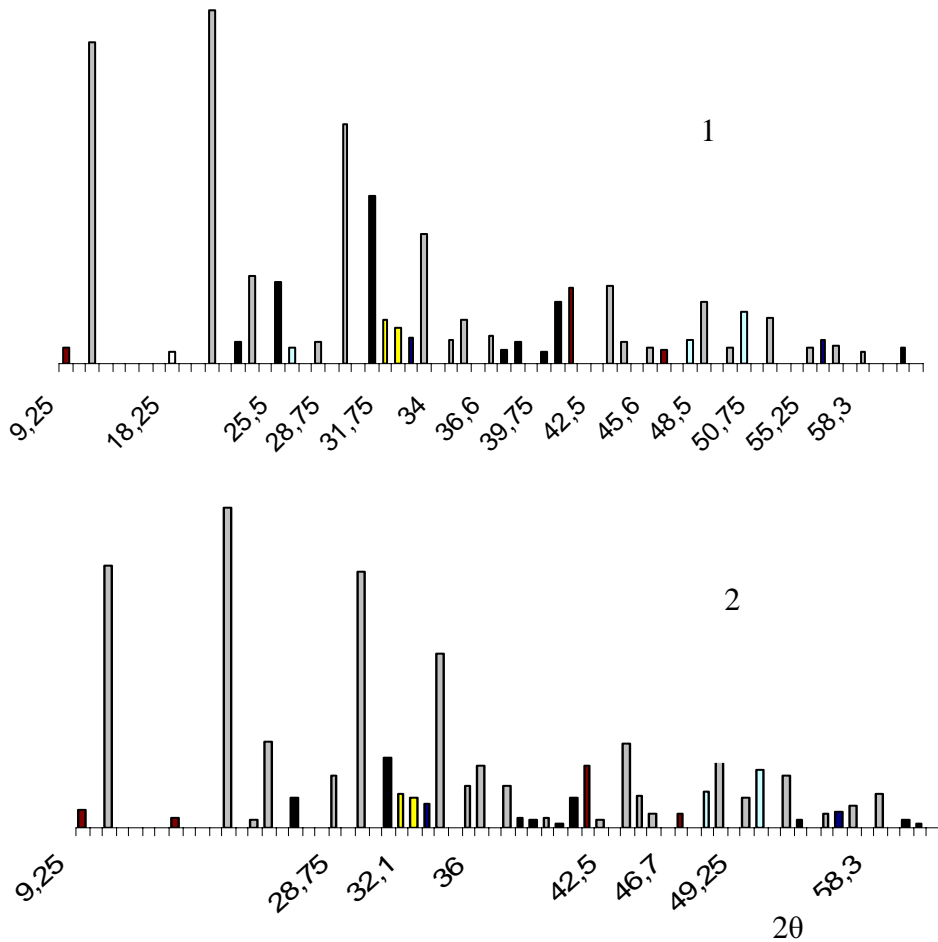


Рис. 3. Штрих-діаграми ангідритового в'язучого, гідратованого 6 місяців:
1 – без додатків; 2 – 5% портландцементу.

– $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 – $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 – CaF_2
 – $4\text{CaO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$
 – CaSO_4
 – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$
 – $4\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{CaSO}_4$

Проводили кількісні розрахунки за допомогою диференційно-термічного аналізу (табл. 2). Як видно, під час введення в склад ангідритового в'язучого портландцементу зростає кількість продуктів гідратації ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), що підтверджує вищенаведені результати.

Таблиця 2

Результати розрахунку кількості продуктів гідратації за допомогою ДТА

Склад в'язучого	Час твердіння	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		$\text{Ca}(\text{OH})_2$		CaSO_4 , що розклад.	
		t, °C	%	t, °C	%	t, °C	%
б/д	14 діб	170...200	33,88	520	3,08	800	3,18
5%п/ц		160...190	35,87	500	5,14	790	3,4
б/д	бміс	160..200	71,7	-	-	790	1
5%п/ц		160...200	80,7	500	2,5	790	2,1

Висновки. Проведеними дослідженнями встановлено, що ефективним активатором твердіння ангідритового в'язучого, отриманого випалом фосфогіпсу, є портландцемент. Введення портландцементу в кількості до 5% призводить до підвищення міцності в усі терміни тверднення, що дає змогу використовувати отримане в'язуче для виробництва сухих будівельних сумішей різного призначення.

1. Ottemann J.: Über Ergebnisse und Probleme der Anhydritforschung. Silikattechnik. Bd.2 (1951) Nr 1, S. 5-9. 2. Altmann Heinz-Dieter: Anhydritbaustoffe. Fließestriche aus Calciumsulfat-Bindemitteln. Estrich-Technik 12/93. 3. Фишер Х.-Б., Второв Б. Влияние активаторов твердения на свойства природного ангидрита // Междунар. Совец. по химии и технологии цемента. Обзорные доклады. Том 2. – М.: РХТУ им. Менделеева, 4–8 декабря 2000. – С. 53–61. 4. Второв Б., Фишер Х.-Б., Штарк Й. Влияние многокомпонентных активаторов твердения на свойства природного ангидрита // М-лы Всерос. семинара “Повышение эффективности производства и применение гипсовых материалов и изделий”. – М.: НИИСФ, 22–23 апреля 2002. – С. 115–121. 5. Гипс: Изготовление и применение гипсовых строительных материалов: Пер. с нем. / Х.Брюкнер, Е.Дейлер, Г.Фитч и др.; Под ред. В.Б.Рапинова. – М.: Стойиздат, 1981. – 223 с.

УДК 666.646

Л.Б. Єдноріг, М.Г. Пона, І.В. Солоха

Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

**ВПЛИВ СКЛОПОДІБНОГО ТОПНИКА
НА СПІКАННЯ ГЛИНОШАМОТНИХ МАС**

© Єдноріг Л.Б., Пона М.Г., Солоха І.В., 2007

Досліджено вплив бою легкотопкого скла на технологічні властивості пластичних глиношамотних мас та їх спікання при різних температурних режимах випалу.

The influence of low-melting glass breakage on technological properties of plastic claychamotte masses and their sintering on various temperature conditions of annealing was researched.

Постановка проблеми. Сьогодні потреби ринку в зростаючому попиті на керамічні вироби непромислового призначення на одне з перших місць виводять продукцію, пов'язану з застосуванням її елементами дизайну як внутрішніх приміщень, так і садово-паркових територій. Використання для кераміки цієї групи класичних шлікерних і пластичних глиняних мас