

УДК 666.943

Я.В. Якимечко, Н.О. Ференц
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ЕЛЕКТРОННО-МІКРОСКОПІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ОКСИДУ КАЛЬЦІЮ

© Якимечко Я.В., Ференц Н.О., 2000

Описано особливості гідратації СаО на початкових стадіях. За допомогою електронної мікроскопії встановлено, що процес гідратації відбувається в декілька стадій (внутрішня і поверхнева гідратація). Обґрунтовано шляхи регулювання властивостей кінцевого продукту – гашеного вапна.

The features of hydration of a calcium oxide at early stages are depicted in the article. It is demonstrated, that the process of hydration passes in some stages (internal and surface hydration). These data are obtained with the help of a submicroscopy. The paths of regulation properties hydrated lime are justified.

Як відомо, властивості негашеного вапна великою мірою залежать від температурних умов випалу вапняку [1]. При температурах 800–850 °С утворюються частинки СаО з максимально рихлою структурою і великою кількістю внутрішніх пор. Підвищення температури випалу до 1100 °С значно збільшує щільність структури і розміри окремих кристалів СаО, від яких залежить швидкість гасіння вапна.

На відміну від клінкерних мінералів реакція взаємодії СаО з водою відбувається дуже швидко. Процес перетворення СаО в Са(ОН)₂ відбувається протягом 5–10 хв. За цей час відбувається перебудова кристалічної ґратки з кубічної в СаО до гексагональної в Са(ОН)₂. Характерною особливістю такого перетворення є те, що частинки СаО самодиспергуються з утворенням мікрокристалів Са(ОН)₂. Змінюючи умови гідратації вапна (температуру рН-середовища, концентрацію іонів чи катіонів у розчині), можна одержати кінцеві продукти, які значно відрізняються за своїми властивостями.

Аналіз літературних джерел свідчить, що особливості гідратації СаО не досить вивчені. Розглядаються механізми гідратації СаО через стадію розчинення чи минаючи розчинення за рахунок топохімічної реакції СаО. Дослідження механізму гідратації СаО на початкових стадіях, що є метою цієї роботи, дасть змогу створити теоретичну базу для одержання в'язучих матеріалів на його основі з наперед заданими властивостями, в тому числі, і нових спеціальних цементів [2–4].

Для вивчення початкових стадій взаємодії СаО з водою використовували метод тонких плівок [5]. Плівки одержували високотемпературним нанесенням у вакуумі оксиду кальцію на аморфну вугільну репліку. Транспортування води до поверхні плівки здійснювали за допомогою спирто-водного розчину або витриманням репліки з тонкою плівкою СаО в насиченій водяній парі при температурі 20 °С. Після витримки якийсь час у таких умовах, плівка відразу ж поміщалась у вакуумну камеру мікроскопа УЕМВ-100 К для подальших досліджень. Для ідентифікації продуктів взаємодії використовувались елек-

тронограми (рис. 1). Проводились також дослідження поверхні вапняного каменю за допомогою растрової електронної мікроскопії на мікроскопі Tesla BS-300.

Початковий розмір кристалів CaO залежить від температури випалу вапняку і часу витримки при цій температурі. Так, при випалі вапна в обертовій печі одержують високоактивне вапно з часом гасіння 3–5 хв. Таким властивостям вапна відповідають кристали CaO з розмірами 3–5 мкм (рис. 2, а). Випал у шахтній печі при температурі 1300 °С збільшує розмір кристалів до 7–8 мкм, причому іноді спостерігаються явища спікання (рис. 2, б). Таким чином, при середніх розмірах частинок негашеного вапна після розмелювання 250–300 мкм, яке використовується для одержання в'язучих, в їх структурі виявлена велика кількість внутрішніх пор. Їх характер і розміри значною мірою впливають на процеси гідратації і в кінцевому випадку – на властивості одержаних в'язучих.

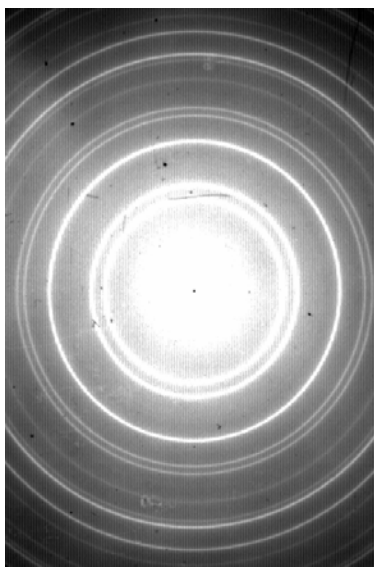


Рис. 1. Електронограма тонкої плівки CaO

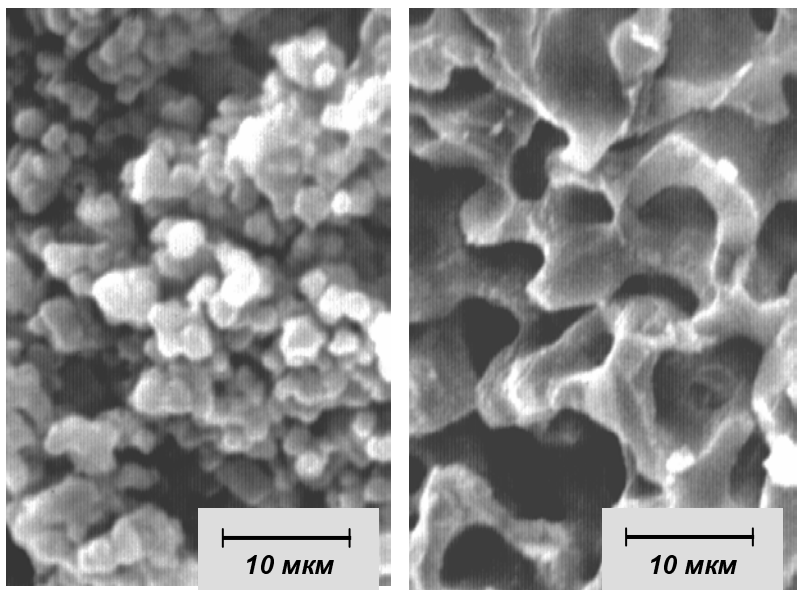


Рис. 2. Поверхня негашеного вапна випаленого:
а – в обертовій печі; б – у шахтній печі

Характер росту і форму кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ дуже добре видно при дослідженні тонких плівок CaO . Так, вже після 5 с контакту тонкої плівки з парами води на її поверхні утворюються субмікрокристалічні зародки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ розмірами до 0,1–0,2 мкм, при цьому на характер орієнтації кристалів впливає початкова товщина плівки. При малих розмірах мікрокристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ спостерігається різна їх орієнтація, а в подальшому відбувається перекристалізація з чіткою направленістю гексагональних пластинок на поверхні вугільної репліки (рис. 3). У випадку, коли напилена плівка CaO має рівномірну товщину, утворюються правильні гексагональні призми гідроксиду кальцію. При недостатній рівномірності плівки іноді спостерігається утворення многогранників неправильної форми (рис. 4). На рисунках видно, що субмікрокристалічні зародки об'єднуються в ланцюги і сітки, які є джерелом утворення нових довершених кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

На рис. 5 можна побачити утворення фронту зародкоутворення на межі контакту краю тонкої плівки і водного розчину спирту. Крім зародків видно також новоутворення сигароподібної форми з кривограними краями. Розміри кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не перевищу-

ють 1,0–1,5 мкм, причому спостерігається їх направлений ріст з поверхні плівки декількома шарами. Через 30 с кристали збільшуються до 2,0–2,5 мкм за рахунок процесів рекристалізації і розчинення дрібних і недосконалих новоутворень.

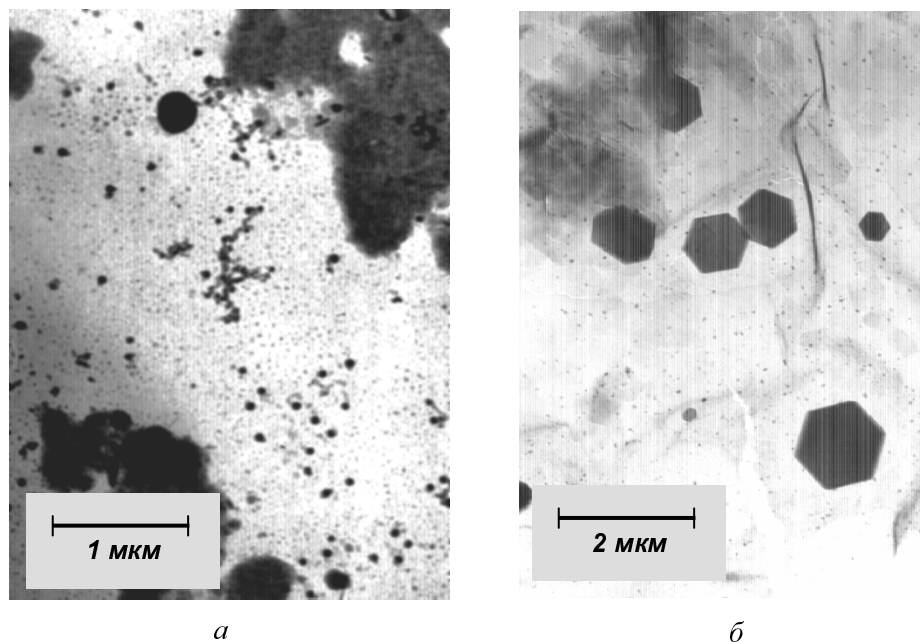


Рис.3. Тонка плівка CaO гідратована:
а – 5 с; б – 15 с

Необхідно відзначити, що незважаючи на наявність резерву CaO за товщиною плівки, ріст кристалів Ca(OH)₂ відбувається за напрямками {1010} з утворенням окремих пластинчастих кристалів з розмірами 0,3–0,5 мкм, які накладаються один на одного. В окремих випадках може відбуватися їх перекристалізація і подальший ріст з утворенням кристалів видовженої форми. Розміри пластинок досягають 2–2,5 мкм завширшки.

На основі електронно-мікроскопічних досліджень процес перетворення CaO в Ca(OH)₂ можна умовно розділити на декілька стадій. На першій стадії поверхня частинок вапна покривається новоутвореннями, які в результаті напружень, що виникають, відколюються від поверхні (рис. 6, а). Проникнення води у внутрішні пори частинок (друга стадія) і утворення Ca(OH)₂ викликає виникнення внутрішніх напружень (третя стадія). Причому, за характером утворених тріщин можна зробити висновок, що величина напружень зростає від поверхні до глибини частинки (рис. 6, б). На четвертій стадії відбувається процес лавиноподібного утворення субмікросталічних частинок Ca(OH)₂.

Таким чином, важливу роль у процесах взаємодії CaO з водою відіграють механізми зовнішньої і внутрішньої гідратації. Причому, у початковий період переважаючу роль відіграє поверхнева гідратація, а в наступному – внутрішня, яка визначає розміри кристалів Ca(OH)₂ і властивості гашеного вапна.

Спираючись на результати досліджень, можна регулювати швидкість взаємодії CaO з водою. Так, швидкість проходження зовнішньої гідратації можна зменшити за рахунок введення у воду для гасіння поверхнево-активних речовин чи сполук, що утворюють на поверхні CaO малорозчинні плівки. Змінювати швидкість проходження другої стадії можна

за рахунок впливу на рухливість молекул води чи створенням певного зовнішнього обтискування системи, яке б обмежувало саморозтріскування частинок.

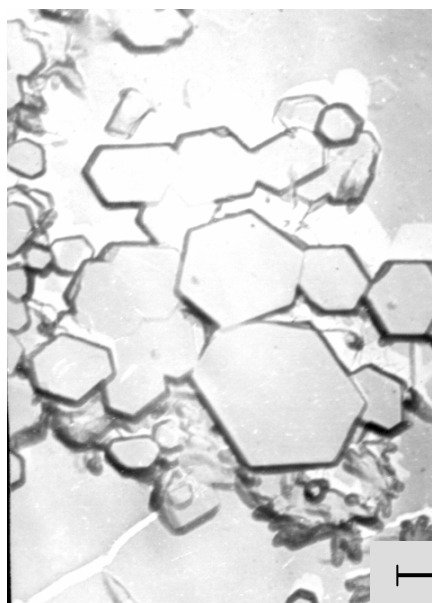


Рис. 4. Тонка плівка CaO, гідратована 30 с

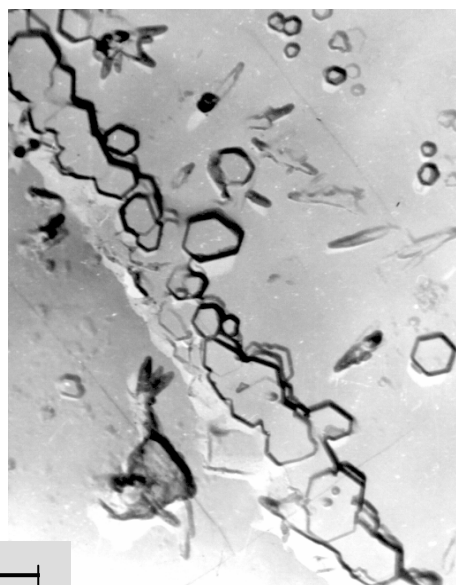
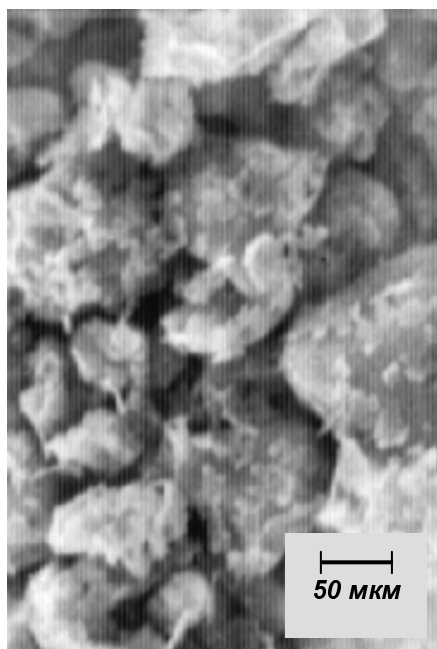
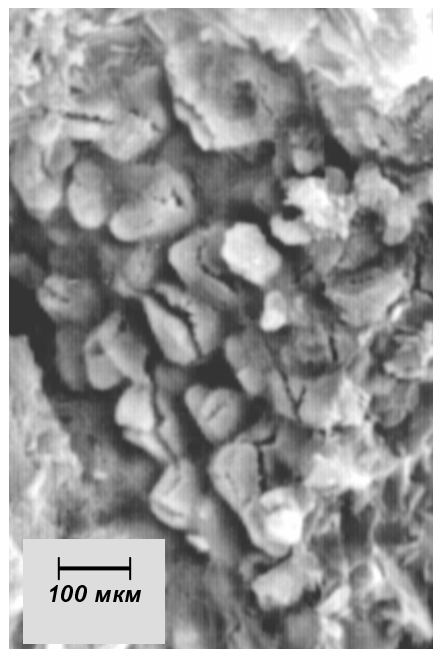


Рис. 5. Утворення фронту зародкоутворення через 45 с гідратації



а



б

*Рис. 6. Поверхня негашеного вапна гідратованого:
а – 30 с; б – 1 хв*

Вищенаведені висновки підтверджуються результатами вимірювань тепловиділення СаО в різних умовах (рис. 7).

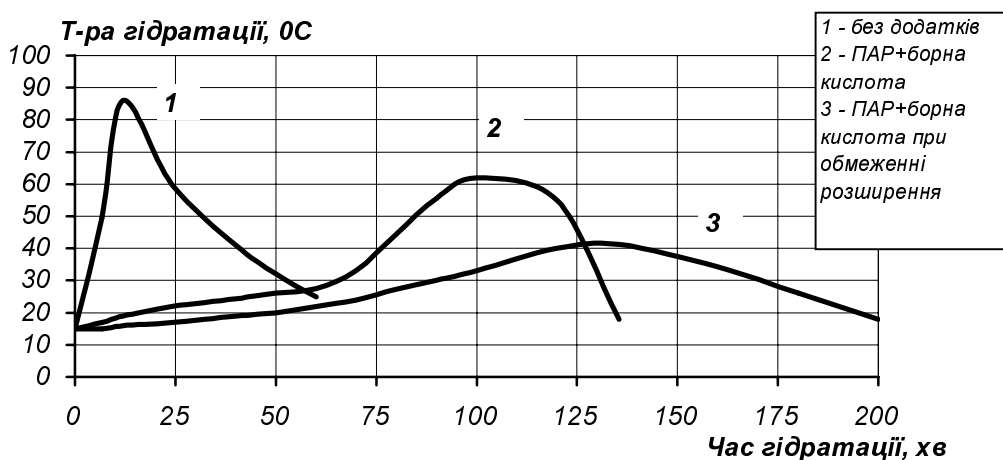


Рис. 7. Вплив умов на кінетику тепловиділення при гідратації СаО

Температура гасіння вапна без добавок вже через 10 хв становитиме 87 °С, причому на кривій можна зауважити деяку початкову затримку тепловиділення, пов'язану очевидно з явищами адсорбції і змочування водою частинок СаО. При додаванні у воду для гасіння комплексної добавки, що складається з поверхнево-активної речовини і борної кислоти, спостерігається різке сповільнення швидкості тепловиділення. Максимальна температура 65 °С досягається тільки через 100 хв. Необхідно відзначити, що судячи по нахилу температурної кривої, що до 75 хв процес гасіння йде майже з постійною швидкістю, а потім різко прискорюється. Таке явище пов'язане з повним використанням на хімічні реакції добавок і початком лавиноподібного утворення кристалів Са(ОН)₂ за рахунок внутрішньої гідратації. При обмеженні розширення час гасіння вапна з добавкою розтягується до 125 хв, а температура гасіння становить всього 42 °С.

Отримані результати мають практичне значення при використанні негашеного вапна як розширюючого компонента для виготовлення спеціальних руйнівних цементів.

1. Бойнтон Р.С. Химия и технология извести. М., 1972. 2. Пащенко А.А., Старчевская Е.А., Алексенко А.Е. Напрягающий портландцемент. К., 1981. 3. Шульце В., Тишер В., Эттель В.П. Растворы и бетоны на нецементных вяжущих / Пер. с нем. М., 1990. 4. Якимечко Я.Б. Негашеная известь как компонент напрягающих цементов // Цемент и его применение. 1999. № 4. 1999. С.31–33. 5. Грицаенко Г.С. и др. Методы электронной микроскопии минералов. М., 1969.