

Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Тематичний випуск "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Харків: НТУ "ХПІ". – 2009. – № 25. – 177 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

Друкується за рішенням Вченої ради НТУ "ХПІ",
протокол № 8 від 26.06.2009 р.

Н.Ф. КОСЕНКО, канд. хим. наук, *М.А. СМЕРНОВА*, канд. хим. наук,
А.С. БЕЛЯКОВ, ГОУВПО "ИГХТУ", г. Иваново, Россия

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ПРИРОДНОГО ГИПСА

Досліджена зміна фазового складу природного гіпсу в ході механоактивації в планетарному млині. Встановлено, що порошок неповної дегідратації, що отримується без додаткової теплової обробки, містить до 60-70% β -CaSO₄·0.5H₂O і при введенні сповільнювача схвалення набуває високої міцності в процесі твердіння.

The phase composition change of gypsum under mechanical activation in a planetary mill has been studied. It has been established that a powder of non-full dehydration obtained without any aftertreatment by heating contains β -CaSO₄·0.5H₂O up to 60-70 %. It gets high strength during hardening in the presence of a set retarder.

Введение. Природный гипс представляет собой интересный объект для механохимической обработки. Его кристаллическая решетка имеет слоистое строение, которое создается благодаря распределению воды между двухслойными пакетами CaSO₄. В этом направлении гипс характеризуется совершенной спайностью. Каждая молекула воды связывает ион кальция с двумя ионами кислорода так, что один из них принадлежит тому же пакету, в котором находится ион Ca²⁺, а другой находится в соседнем двойном слое. Размещение воды между слоями обуславливает ее способность частично или полностью выделяться из кристаллов гипса [1, 2]. При нагревании в первую очередь происходит разрыв слабых связей, приводящий к удалению воды.

Используют различные методы термической обработки для получения требуемых форм сульфата кальция (α - или β -полугидрата, ангидрита, ангидрита в смеси с CaO). В технологии производства наиболее распространенных видов гипсовых вяжущих на основе полугидратов (строительного и высокопрочного гипса) требуются невысокие температуры (100 – 160 °С), поэтому механохимическую обработку применяют главным образом для активации гипсосодержащих отходов, в первую очередь фосфогипса [3 – 6].

Известно, что в процессе механического воздействия достаточной интенсивности температура материала повышается, что может быть использовано для дегидратации природного гипса. В данной работе рассмотрена возможность получения гипсового вяжущего неполной дегидратации, аналогичного вяжущему неполного обжига [7].

Экспериментальная часть. В работе использовали природный гипс Баскунчакского месторождения (Астраханская обл.). Были отобраны наиболее чистые образцы сырья – с содержанием $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ не менее 98,3 %. Механическую обработку гипса осуществляли в планетарной мельнице с энергонапряженностью 270 кВт/кг в присутствии поверхностно-активной добавки в течение 5 – 25 мин. Более длительная активация приводила к комкованию порошка. Затем полученный порошок вылеживали в закрытом сосуде в течение 1 сут с целью выравнивания модификационного состава материала.

Петрографические исследования проводили на микроскопе Studar-E с фотонасадкой MNF Zs 10 "Polskie Zaklady Optyczne".

Для разделения частиц различной формы и размера использовали двухтрехстадийную седиментацию в изобутаноле. Фазовый состав определяли по известным методикам [1, с.305]. Содержание α - и β -форм полугидрата устанавливали по величине пикнометрической плотности, принимая истинную плотность α - и β -модификаций равными 2,74 и 2,63 г/см³ соответственно.

Прочность при изгибе и сжатии определяли путем испытания балочек размером 2 × 2 × 8 см, приготовленных из теста нормальной густоты и твердевших в течение 4 ч.

В составе части образцов вместо воды в качестве затворителя использовали водный раствор, содержащий 1 % малеиновой кислоты и 0,2 % поливинилового спирта [8] для замедления процесса схватывания.

Обсуждение результатов. В процессе механической обработки природного гипса происходит его измельчение, причем вначале формируются пластинчатые кристаллы, при более длительном воздействии образуются обломки произвольной формы различного размера, а затем преимущественно тон:

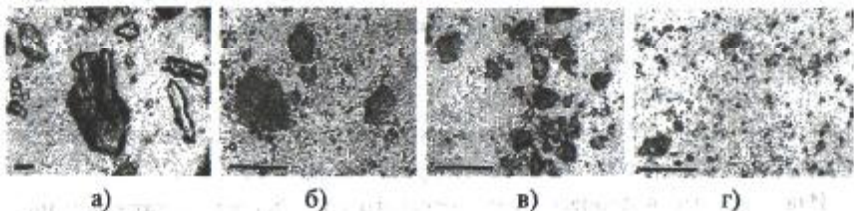


Рис. 1. Изменение формы кристаллов гипса в ходе механохимической активации продолжительностью, мин:

1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 20. (Длина риски соответствует 20 мкм)

После разделения частиц по форме и размерам установили, что по окончании механической обработки пластинчатые и более крупные изометрические кристаллы являются в основном дигидратом сульфата кальция, а в тонкой фракции постепенно накапливается β -форма полугидрата (рис.2). Этот факт можно считать достаточно закономерным, так как передача механической энергии путем ударного воздействия приводит к разогреву исходного гипса и способствует выделению кристаллогидратной воды в виде пара, что соответствует условиям образования именно $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

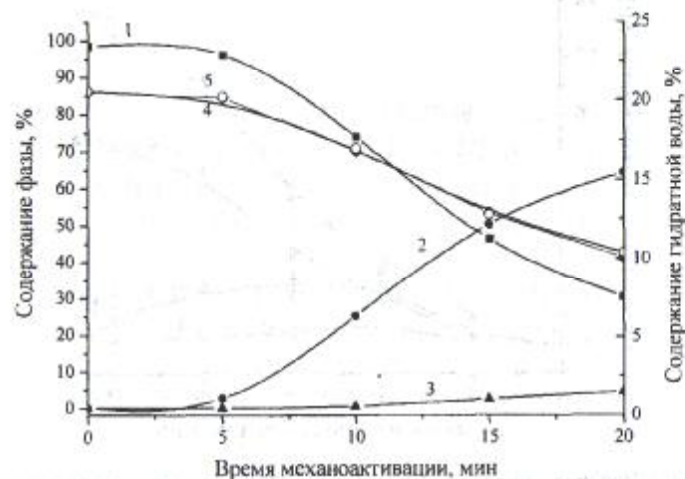


Рис. 2. Изменение фазового состава гипса (1 – 3) и остаточного содержания воды в материале (4 – 5) в ходе механической обработки:

1 – $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2 – $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, 3 – CaSO_4 ;
4 – H_2O (эксперимент), 5 – H_2O (расчет)

Для оценки проявляемых вяжущих свойств были приготовлены образцы для испытания на прочность. Тесто, полученное затворением активированного гипса водой, схватывалось очень быстро (2 – 4 мин), поэтому пределы прочности на сжатие и изгиб имели низкие значения (рис. 3, кривые 1, 2), проходя через максимум при длительности механической обработки 10 – 15 мин.

Ввод замедлителя схватывания (малеиновая кислота + поливиниловый спирт) позволил улучшить условия структурообразования, понизив скорость гидратации β -полугидрата.

Прочность в этом случае заметно повышается, особенно при увеличении времени механоактивации (рис. 3; кривые 1а, 2а).

Таким образом, интенсивная механическая обработка природного гипса позволяет получить вяжущее неполной дегидратации на основе β -полугидрата, имеющее высокую прочность при затвердевании. Данная технология позволяет полностью исключить стадию термообработки гипсового сырья.

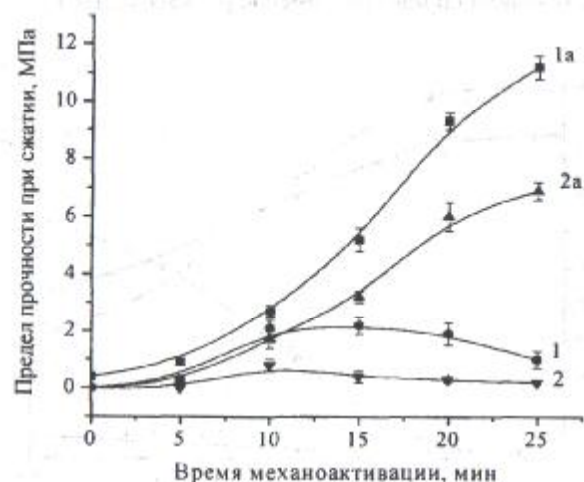


Рис. 3. Влияние длительности механоактивации на прочность образцов при сжатии (1, 1а) и изгибе (2, 2а), приготовленных из гипсового теста на воде (1, 2) и из гипсового теста с замедлителем схватывания 1а, 2а

Выводы. Исследовано изменение фазового состава природного гипса в ходе механоактивации в планетарной мельнице. Установлено, что порошок неполной дегидратации, получаемый без дополнительной тепловой обработки, содержит около 60 % β - $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ и при введении замедлителя схватывания приобретает высокую прочность в процессе твердения.

Список литературы: 1. Гипсовые материалы и изделия (производство и применение). Справочник / под ред. А.В.Ферронской. – М.: 2004. – 488 с. 2. Пащенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – К.: 1985. – 440 с. 3. Иванцукый В.В. Энергосберегающая технология гипсовых изделий из гипсосодержащих отходов промышленности / В.В. Иванцукый // Строит. матер. – 1991. – № 12. – С. 6 – 8. 4. Rimkevicius M. Mechaniskai aktyvinto ekstrakcino pusvandenio fosfogipso zavyses / M.Rimkevicius, A.Kaminskas // J. Civ. Eng. And Manag. – 2003. – V. 9. – P. 49 – 54. 5. Юнусова С.С. Составляющие механической активации фосфогипса /

С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосек // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М. – 2002. – С. 178 – 181. 6. Юнусова С.С. Строительные смеси на основе активированного фосфогипса / С.С. Юнусова, Е.Ю. Латыпова, И.В. Недосек // Сб. науч. тр. "Реактив-2002". – М.: 2002. – С. 182 – 185. 7. Мецераков Ю.Г. Влияние режима обжига сырья на фазовый состав и свойства гипсовых вяжущих / Ю.Г. Мецераков, А.С. Григорьева // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 1988. – Т. 31, № 4. – С. 88 – 91. 8. Патент № 2245855 Российская Федерация / Косенко Н.Ф., Курсанова А.А. Оpubл. 10.02.05, Бюл. № 4.

Поступила в редакцию 26.06.09

УДК 622.733

В.Ф. БОЙКО, докт. техн. наук; **Т.Б. ЕРШОВА**, канд. техн. наук,
Н.М. ВЛАСОВА, канд. техн. наук, **А.В. ЗАЙЦЕВ**, аспирант,
Н.Д. ПИНЕГИНА, аспирант, Институт материаловедения
ХИЦ ДВО РАН, г. Хабаровск, Россия

КИНЕТИКА СЕДИМЕНТАЦИИ УЛЬТРА-НАНОРАЗМЕРНОГО ПОРОШКА ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

Засобами колоїдної хімії, гранулометрії геоматеріалів та математичної статистики надано інтерпретацію процесу отримання нанопорошку оксиду алюмінію. Показано зміну дисперсності включень суспензії Al_2O_3 від часу. Розроблено математичне забезпечення контролю процесу седиментації.

Means of colloid chemistry, granulometry of geomaterials and mathematical statistics yield interpretation of reception process of aluminium oxide nanopowder. Change of dispersity of inclusions of aqueous suspension Al_2O_3 from time is shown. The software of the control of sedimentation process is developed.

Введение. В пирамиде химических элементов алюминий занимает третье место по содержанию в земной коре после кислорода и кремния, что и определяет его широкое использование. Оксид алюминия находит применение в производстве керамических инструментальных материалов [1, 2], используется при получении коагулянтов для очистки бытовых, промышленных вод [3] и т.д. Использование оксида алюминия ультра-нанометрового диапазона открывает новые возможности в плане создания материалов с повышенными эксплуатационными свойствами.

Основные требования к методам получения таких порошков заключаются в возможности контроля и управления параметрами процесса, точном рас-