

Бондаренко М.П.

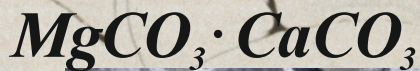
Ca

Розповсюджені елементи та їх сполуки в хімії будівельних матеріалів

Al



Mg



Si

Навчальний посібник

Міністерство освіти і науки, молоді та спорту України
Донбаський державний технічний університет

М.П. Бондаренко

**РОЗПОВСЮДЖЕНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ
В ХІМІЇ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник

Рекомендовано вченою радою ДонДТУ

Алчевськ
2013

УДК 691.2+691.3

ББК Д 452.6

Б 81

Бондаренко Микола Панасович – к.т.н., доц. каф загальної металургії і хімії Донбаського державного технічного університету.

Рецензенти:

І.Д. Козірод – к.х.н., проф. каф. загальної металургії та хімії Донбаського державного технічного університету, засл. працівник народної освіти України (м.Алчевськ);

О.І. Давиденко – д.т.н., проф., зав. каф. технології та організації будівництва Київського національного університету біоресурсів і природокористування України (м. Київ).

*Рекомендовано вченою радою ДонДТУ
(Протокол № 2 від 22.02.2013)*

Бондаренко М.П.

Б 81

Розповсюджені елементи та їх сполуки в хімії будівельних матеріалів: Навч. посіб. /М.П. Бондаренко. – Алчевськ: ДонДТУ, 2013. – 184 с.
ISBN 978-966-310-305-1

Навчальний посібник підготовлено згідно із програмою з хімії для будівельних факультетів. Основну увагу посібника приділено модульно-рейтинговій технології вивчення хімії будівельних матеріалів. Видання містить набір матеріалів для аудиторної та самостійної роботи: теоретичний матеріал, задачі та приклади їх розв'язання, питання поточного і модульного контролю.

Для студентів вищих навчальних закладів будівельних факультетів і працівників, які прагнуть розширити знання в галузі будівельних матеріалів.

УДК 691.2+691.3

ББК

© М.П. Бондаренко, 2013

© ДонДТУ, 2013

© дизайн обкладинки

І.М. Косик, 2013

ISBN 978-966-310-305-1

ЗМІСТ

ВСТУП	6
Формування гірських порід земної кори	8
Модуль 1 КАЛЬЦІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ	
1.1 Елемент Кальцій та методи його отримання	14
1.2 Хімічні властивості Кальцію.....	14
1.3 Природні мінерали Кальцію.....	15
1.3.1 Вапняки.....	16
1.3.2 Гіпс.....	18
1.3.3 Малорозповсюджені мінерали кальцію	20
1.4 Штучні сполуки кальцію	21
1.4.1 Похідні вапняку	21
1.4.2 Будівельний вапняний розчин	25
1.4.3 Долімітові вапняки	28
1.4.4 Глинисті вапняки	29
1.5 Гіпсові будівельні матеріали.....	31
1.5.1 Перетворення (фази) гіпсу.....	32
1.5.2 Отримання гіпсових в'язучих.....	35
1.5.3 Процес твердіння напівгідрату гіпсу.....	36
1.5.4 В'язучі на основі гіпсу	38
1.5.5 Наповнювачі та добавки гіпсових в'язучих	39
Модульний контроль I	41
Приклади розв'язування задач.....	41
Завдання для поточного письмового тестування:	43
Модуль 2 МАГНІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ	
2.1 Елемент Магній та методи його отримання.....	52
2.2 Хімічні властивості магнію.....	53
2.3 Розповсюджені мінерали магнію	54
2.4 Використання природних мінералів магнію.....	57
2.4.1 Магнезіальні в'язучі	58
2.4.2 Високомагнезіальні (периклазові) вогнетриви.....	61

2.4.3 Доломітові (магнезійно-вапняні) вогнетриви	65
2.4.4 Форстеритові (магнезійно-силікатні) вогнетриви	66
2.5 Виробництво металічного Магнію.....	67
2.5.1 Методи підготовки сировини	67
2.5.2 Електролітичне отримання металічного Магнію.....	69
2.5.3 Використання металічного Магнію.....	70
Модульний контроль 2.....	72
Приклади розв'язування задач:.....	72
Завдання для поточного письмового тестування:	76

Модуль 3 АЛЮМІНІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

3.2 Хімічні властивості Алюмінію.....	86
3.3 Розповсюджені мінерали Алюмінію	88
3.4 Електролітичне отримання металічного алюмінію	90
3.4.1 Виробництво глинозему	91
3.4.2 Виробництво кріоліту і фторидних солей	92
3.4.3 Виробництво вугільних електродів	93
3.4.4 Електролітичне отримання металічного алюмінію.....	94
3.5 Методи зміцнення алюмінієвих виробів	98
3.6 Спосіб отримання алюмінієво-силікатного сплаву	102
3.7 Особливості алюмінієвих будівельних конструкцій	103
Модульний контроль 3.....	105
Приклади розв'язування задач:.....	105
Завдання для поточного письмового тестування:	107

Модуль 4 СИЛІЦІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

4.1 Елемент Силіцій та методи його отримання.....	116
4.2 Хімічні властивості Силіцію	117
4.3 Діоксид Силіцію IV	119
4.4 Природні силікати	124
4.4.1 Силікати лужних і лужноземельних металів	126
4.4.2 Мінерали силікатів алюмінію.....	128
4.4.3 Силікати магнію	134
4.4.4 Залізисто-магнезійні силікати	136

4.5 Штучні силікати	137
4.5.1 Керамічні матеріали.....	138
4.5.2 Скло, ситали.....	143
4.5.3 Портландцемент	148
Модульний контроль 4.....	167
Приклади розв'язування задач.....	168
Завдання для поточного письмового тестування:	171
Список рекомендованої літератури	179

ВСТУП

Ви починаєте вивчати хімію будівельних матеріалів, один з важливих напрямків хімічної дисципліни, яку вам необхідно опанувати на шляху до звання інженера-будівельника. Кожна з таких дисциплін – важливий крок у вашій загально-технічній освіті, звичайно кожна з них характеризується тільки її притаманними особливостями.

Головне завдання посібника – надати майбутньому спеціалісту-нехіміку хімічні знання, пояснюючи прикладні, з будівельної практики способи перетворення одних речовин в другі, супроводжувані хімічні і фізичні процеси, явища. Для цього необхідне знання основних хімічних законів, розуміння речовин, їх хімічних властивостей, усвідомлене використання цих властивостей в будівельній практиці, володіння технікою хімічних розрахунків, можливість самостійно вирішувати різні хімічні проблеми.

У земній корі, крім Оксигену, до найбільш розповсюджених елементів належать Кремній, Алюміній, Кальцій і Магній. Елементи ці хімічно активні, тому в природі у вільному стані не існують. Зате їх сумісні сполуки, сполуки з іншими елементами є самою розповсюдженою, доступною і дешевою вихідною мінеральною сировиною для будівельних матеріалів.

Навчальний посібник в стислій формі наводить одне з гіпотетичних суджень виникнення Землі, процеси формування земної кори, утворення і видозміни гірських порід. Другі чотири розділи (модулі) присвячені більш спеціальним темам, детальному розгляду кожного з найбільш розповсюджених в земній корі елементів (Ca, Mg,

Si і Al), їх сполукам. Знаходженню елементів в природі, деякі хімічні реакції і фізичні явища технологічних процесів переробки мінеральних речовин та виготовлення будівельних матеріалів на основі цих елементів. Розглянуті головні представники різних видів в'язучих будівельних матеріалів: ангідрид, гіпс, вапно, магнезійні в'язучі, силікати, портландцемент. Приділена увага процесам тужавіння і твердіння повітряних та гідравлічних в'язучих, методам і добавкам при корекції властивостей як в'язучих, так і отриманих бетонів.

Для досягнення більш якісних показників засвоєного матеріалу до кожного розділу, що викладається в посібнику подані контрольні питання і завдання поточного письмового тестування.

Формування гірських порід земної кори

Гірські породи земної кори, це надані природою різноманітні корисні копалини, значна частина їх, за сутністю – вихідні будівельні матеріали. Але звідки все це різноманіття, де взялось, як утворилось?

За однією із гіпотез – космогенною гіпотезою О.Ю.Шмідта, Земля сформована Сонцем з холодної матерії – космічного газу, пилу і твердих часток. Внаслідок сил всесвітнього тяжіння сформована маса планети стискується, при цьому виділяється тепла енергія, утворювалось і продовжує також утворюватись тепло внаслідок розпаду радіоактивних елементів надр. Земні надра до нашого часу нагрілись до температури 1500-2000°C і давно вже перейшли в пластичний стан. Важкі елементи перемістились ближче до центру Землі, а легші – ближче до поверхні. Земна маса розшарувалась на окремі оболонки, геосфери різної щільності. Кожна оболонка характеризується певним хімічним складом і фізичним станом речовини. Оболонка мантії майже повністю знаходиться в твердому стані, окрім магматичних камер з легкоплавкою масою і складається переважно з силікатів заліза і магнію. Далі в глибину, зовнішнє ядро Землі складається з вогняно-рідкого плавку силікатів, а внутрішнє, більшість фахівців вважає повністю з металів – заліза і нікелю. Надвисокий тиск в ядрі (0,35-0,4 млн МПа) не дає можливості його особливим чином «металізованій» (часткове руйнування від тиску електронних оболонок всіх можливих атомів) центросфері повністю плавитися, надаючи їй властивості важких металів або заліза.

У той час, згідно з останніми дослідженнями вчених США, в центрі Землі знаходиться не ядро з металізованою масою, а суміш

Урану і Плутонію, яка підтримує ядерну реакцію. Цей природний «ядерний реактор» має діаметр біля 8км, і утворює магнітне поле – *магнітосферу* навколо нашої планети.

На відповідній стадії свого розвитку і формуванні земної кори, Земля покрилась твердою кам'яною оболонкою, яка називається *літосферою*. Остання в свою чергу значною мірою ($\approx 70\%$) покрилась водяною оболонкою – *гідросферою*, і, нарешті, обидві укутані суцільною газовою оболонкою – *атмосферою*.

Утворення гірських порід пов'язане з геологічними процесами, які постійно відбуваються під земною корою дією різних сил. Значною мірою джерелом енергії цих рушійних сил є внутрішня теплота Землі.

Розпечена легкоплавка силікатна маса, що перебуває в рівновазі з твердими породами, залишається внутрішнє складовою земної кулі, називається *магмою* і знаходиться під великим тиском шарів літосфери, що лежать вище. Плав магми, який виникає в надрах Землі при порушенні термодинамічної рівноваги у літосфері, використовує усіляку розколинку, тріщину, щоб увпровадитись у літосфері, або піднятися за нею. Це призводить до того, що вогняно-рідкі маси з кратерів вулканів і тріщин вивергаються на земну поверхню, але більша їх частина впроваджується в земну кору не досягаючи поверхні землі. Якщо виверження відбувається в земну кору, то така порода називається глибинною. Якщо ж порода виникла внаслідок охолодження магми, що вилилась назовні, то вона називається вилитою.

У першому випадку магма повільно холодне на глибині, що сприяє її гарному викристалізуванню. Порооди цієї групи мають щільну повнокристалічну структуру (граніт, габро, сцені, діорит і

інше). У другому випадку вилита на поверхню магма швидко холодне, що веде до утворення неповнокристалічних і склистих порід (кварцевий і безкварцевий порвір, базальт, діабаз, трахіт та інші). Породи цієї групи аналогічні за складом глибинним, але суттєво відрізняються структурними особливостями, мають мікроскопічні пори і порожнечі, незаповнені вторинними мінералами та виявляють напівкристалічну структуру. При вулканічному виверженню утворюються також пемзи, попіл і туфи, які належать до пухких вивержених порід.

Первинні, або магматичні гірські породи, що виникали і виникають на земній поверхні, піддаються вивітрюванню, тобто руйнуються під дією різноманітних атмосферних факторів – повітря, води, вуглекислоти, змін температури, дії рослинних і тваринних організмів. Утворені уламки, пил, шматочки гірських порід вітром, водою, льодом зносяться в більш низькі місця – моря і океани, де продукти руйнування первинних гірських порід виділяються і осаджуються. Вода може переносити продукти руйнування двояким шляхом: механічно їх захоплюючи або розчиняючи речовини, які омиває. У залежності від цього випадіння продуктів вивітрювання може бути або внаслідок механічного їх осадження, або внаслідок виділення розчинної речовини в осад. Це можливо у випадку випарювання води в закритих затоках або у випадку якихось хімічних реакцій, внаслідок яких можуть утворитись пересичені розчини або важкорозчинні сполуки. Прикладом перших гірських порід можуть бути всі розсипчасті відкладення: піски, гравій, природний щебінь; прикладом других – кухонна сіль, гіпс, вапняний туф і багато іншого.

Утворення низки других мінеральних речовин з водяного розчину в природі часто відбувається завдяки життєдіяльності нижчих тваринних або рослинних організмів. Відмираючи, такі організми утворюють великі нагромадження мінеральних мас. До перших можна віднести вапняк-черепашник, до других – кам'яне вугілля, діатоміт (кремнеземиста порода, що складається із залишків мікроскопічних водоростей – діатомій). Утворені таким чином гірські породи називаються вторинними або осадовими.

Позначені вище дві групи порід: первинні й вторинні можуть бути з часом поховані під новими товщами відкладень. Потрапляючи в глибинні зони, вони підлягають *метаморфізму*, тобто змінам які відбуваються в породі під впливом високого тиску і високої температури внутрішньої теплоти Землі, дії мінеральних джерел і газів. Внаслідок глибинних змін, фізичних й хімічних процесів утворюються нові гірські породи віднесені до третьої з головних груп порід – метаморфізовані гірські породи. Прикладом можуть бути глинисті сланці – продукти метаморфізму глин, мармури – продукти метаморфізму вапняків і доломіту, гнейси – продукти метаморфізму гранітів. Всі ці метаморфізовані продукти не відрізняються від вихідних порід мінералогічним складом, змінюється в них лише внутрішня структура мінералу, вона стає більш упорядкованою, шаруватою, що суттєво змінює його властивість.

Таким чином, виникнення гірських порід пов'язано або з охолодженням вивержених вогняно-рідких мас, що привело до утворення магматичних порід, або з корозійним впливом атмосферних факторів – води, повітря, вуглекислоти на більш давні породи, або ж з дінамотермічним впливом на переміщені в глибини Землі магматичні

породи і виникнення метаморфічних порід. До цих трьох типів процесів і зводиться вся різноманітність формування земної кори.

На долю осадових порід на земній поверхні припадає близько 75% маси, 25% – вивержені породи.

Вік найдавніших порід земної кори сягає 4,0-4,1 мільярда років.

Земна кора – відносно дуже тонка, кам'яниста зовнішня оболонка Землі, являє собою твердий шар у 35-45 км під рівнинами, 5-7 км під океанами і до 70 км під горами. Товща твердої земної кори складає лише частку відсотку від радіусу Землі, розмір якого складає на екваторі 6378 км і 6357 км на полюсах.

Температура під корою близько 900°C – це *симатична оболонка* (назва від хімічної природи маси оболонки, тобто слів "силіцій" і "магній") – зона мантиї, розміщена вона між корою і ядром Землі (на відстань 900км від поверхні). Далі, неоднорідна за складом проміжна оболонка. На глибині близько 2900 км від поверхні починається зовнішнє ядро, а на відстані 5000 км – внутрішнє ядро, де температура сягає 6000°C.

Тверда оболонка Землі безпосередньо вивчена до глибини 10-12 км методами надглибоких свердловин. Про стан і будову глибших шарів її надр існують лише припущення на основі даних, одержаних методами геофізики.

Земна ж кора майже повністю обстежена і тому відомо, що близько 84% (по масі) складається з трьох хімічних елементів – Оксигену, Кремнію і Алюмінію, а разом з Fe, Ca, Mg, Na, K, H, Cl, Ti і C складає біля 99% маси поверхні Землі. На частку всіх інших елементів припадає менше 1% маси земної кори (табл. 1.1).

Таблиця 1.1 – Хімічний склад земної кори (за А.П. Виноградовим)

Хімічні елементи	O	Si	Al	Fe	Ca	Na	K	Mg	Інші
Вміст, %	47,0	29,5	8,05	4,65	2,96	2,5	2,5	1,87	0,97

Земна кора – мінеральне сховище, що утримує всі необхідні людям в їх житті, у виробничій діяльності, в будівництві елементи та їх складові.

Хімічні елементи в земній корі частіше всього знаходяться в складі мінералів – природних сполук певного складу і особливостей, які утворюють гірські породи.

Більшість неорганічних легкодоступних та дешевих природних будівельних матеріалів містять в собі, складаються з **Ca, Mg, Si і Al**. Тому актуальним і важливим для інженерів-будівельників є зацікавлений та детальний розгляд властивостей вказаних елементів і головних мінералів, що їх утримують.

Модуль 1 КАЛЬЦІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

1.1 Елемент Кальцій та методи його отримання

Елемент Кальцій належить до числа самих поширених у природі елементів (3,3% за масою земної кори) – п'ятий елемент за вмістом у літосфері Землі.

Будова зовнішньої електронної оболонки елементу.....	4S ²
Густина, г/см ³	1.54
Температура плавлення, °С.....	842
Температура кипіння, °С.....	1495
Ступінь окиснення.....	+2

Вперше в чистому стані металічний кальцій був отриманий у 1808 р. Гемфрі Деві (Англія) електролізом вологого гідроксиду кальцію.

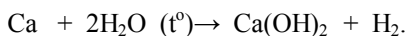
Пізніше були розроблені більш технологічні способи отримання кальцію:

- електроліз розплавленої суміші CaF₂ і CaCl₂;
- алюмотермічний спосіб отримання Кальцію у вакуумі при 1100-1200°С: $4\text{CaO} + 2\text{Al} \rightarrow \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Ca}$;
- термічний спосіб дисоціації карбіду кальцію CaC₂.

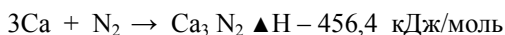
1.2 Хімічні властивості Кальцію

Отриманий елемент має яскраво виражену металічну властивість, у вільному стані являє собою сріблясто-білий метал, який на повітрі швидко покривається оксидом кальцію CaO (зберігають під шаром газу). Метал ковкий, відносно твердий. При кімнатній темпера турі з водою реагує повільно – погано розчиняється в холодній воді щойно

утворений гідроксид кальцію. Процес пришвидшується в киплячій воді:



На повітрі згоряє яскраво-червоним полум'ям утворюючи оксид і нітрид: $2\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CaO} \quad \Delta H - 640,6 \text{ кДж/моль},$



Середовище оксиду вуглецю, інертне до більшості металів, для кальцію дуже агресивне: $2\text{Ca} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CaO} + \text{C}.$

Кальцій легко реагує з сіркою, галогенами, воднем і іншими елементами, та й взагалі має велику хімічну активність. Тому металічний кальцій довго не знаходив використання, але згодом з'ясувалось, що він є найбільш зручним відновником багатьох тугоплавких металів. У наш час його використовують при отриманні Торію, Ванадію, Цирконію, Берилію, Ніобію, Урану, Танталу, Цезію, Рубідію і інших металів. Елемент №20 використовують для видалення зі сталі і других якісних сплавів кисню, сірки, також для зневоднення органічних рідин. Використовують як легуючий компонент деяких сплавів свинцю.

1.3 Природні мінерали Кальцію

Найбільша цікавість до елемента Кальцій в його сполуках. Основні природні мінерали Кальцію, що входять до складу осадових і метаморфічних гірських порід – карбонати кальцію, фториди кальцію – мінерали флюорит, фосфат кальцію. Сульфат кальцію зустрічається в якості мінералу гіпсу й ангидриду. Кальцій, як складова карбонатних, хлоридних, сульфатних і інших солей, утримується у водах океанів,

морів, озер та річок, а також в ґрунтових водах. З'єднання його входять до складу рослинних й тваринних організмів.

Важливіший з них *карбонат кальцію* CaCO_3 – вапняк, одна з самих розповсюджених на Землі сполук. Разом з піском і глиною вапняк можна вважати третім ”китом“ індустрії будівельних матеріалів.

1.3.1 Вапняки

Різні родовища вапняку відрізняються за щільністю, складом і кількістю домішок. Вапняк в залежності від домішок глинистих часток називається глинистим, мергелистим і мергелями. Вапняк з домішками доломіту – доломітовий, з домішками піску – піщанистий. У залежності від походження вапняку, вмісту CaCO_3 , будови, щільності, шаруватості структури виявлено декілька його різновидів.

Кальцит – вапняний туф, чи ”ісландський шпат“ формує інколи цілі масиви (вапняні гори), утворені при випаровуванні кальцій - карбонатних вод. Чистий кальцит має кристалічну структуру, прозорий використовують для виготовлення поляризаційних призм в оптичні прилади. У залежності від кольору домішок білий кальцит має відтінки сірого, жовтого, рожевого, червоного, бурого, чорного кольорів. Блиск кальциту скляний.

Арагоніт – хімічний склад такий же як у кальциту, відрізняється від кальциту лише кристалічною структурою, має більш щільне гексагональне упакування іонів. Забарвлений арагоніт у білий, жовтувато-білий, інколи світло-фіолетовий і сірий колір. Блиск скляний, на зламі жирний, крихкий. Характеризується більшою

твердістю, щільністю ніж кальцит, входить в склад черепашнику і перлин.

Крейда – гірська вапнякова порода зі слабкою зцементованістю часток найдрібніших вапняно-органічних залишків, скелетів різних мікроорганізмів, затверділий морський осад. Мінерал легко мазкий (береться), складається майже з чистого карбонату кальцію, вміст якого інколи сягає 99%. Крейда має малу міцність, але високу природну дисперсність. Використовується як пігмент у малярних справах, як наповнювач у виробництві паперу, гуми, пластичних мас, а також як технічний будівельний вапняк у виробництві вапна, цементу, силікатної цегли, скла, в якості флюсу в доменних печах і іншого.

Вапняк-черепашник – становить собою пористу породу, що складається майже повністю з цілих або роздрібнених панцерів морських організмів (черепашок, молюсків) слабо зцементованих дрібнозернистим кальцитом, містить домішки глини, кремнезему. Легко піддається розпилюванню, використовується для виготовлення облицювальних плит і стінових матеріалів для малоповерхового житлового будівництва.

Доломіт – гірська порода, складається в основній масі з мінералу доломіт, що відповідає формулі $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$.

У залежності від складу домішок природні доломіти мають різне забарвлення. Зустрічаються сірі, жовті і бурі доломіти. Використовуються для виготовлення облицювальних плит і в'язучої речовини – каустичного доломіту.

Мармур – гірська порода, що утворилася внаслідок перекристалізації "метаморфізму" вапняків і доломітів у глибинах Землі при високій температурі і тиску. У мармурі можуть бути різні

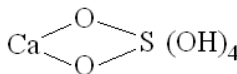
домішки (інколи в значних кількостях): кварцу SiO_2 , магнетиту Fe_3O_4 , гематиту Fe_2O_3 , лімоніту $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глинозему Al_2O_3 , піриту FeS_2 , титаніту Ti , $\text{Ca}(\text{SiO}_4)$ (O, OH, F), тальку $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, слюди $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, польового шпату $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, гранатів (складні силікати Al, Fe, Mg), що позначається на його кольорі. Чистий мармур має білий колір, а різні домішки надають відтінки рожевого, червоного, жовтого або коричневого кольору, утворюють в ньому кольорові хвилясті лінії і плями, інколи прожилки і візерунки. Також в деяких покладах кристалики інших мінералів різних кольорів, що попали в товщу мармуру іскряться і виблискують в сонячних променях. Самими міцними і довговічними є білі дрібнозернисті мармури.

Видобуток мармуру здійснюється спеціальними каменерізальними машинами або канатними пилами, що вирізають з кам'яного масиву різні за розміром заготовки. Розробка копалин важкою технікою, видобуток вибухівкою не проводиться – значні втрати і мармур набуває мікротріщин. Мармур легко піддається обробці, шліфується і використовується для виготовлення архітектурних виробів і скульптур, а також для оздоблювальних робіт.

1.3.2 Гіпс

Крім карбонатних порід, Кальцій входить у склад другого, теж розповсюдженого в природі мінералу з групи сульфатів – гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Структурна формула гіпсу за Д.І.Менделєєвим:



Сульфат кальцію в природі накопичується з пересиченої солями морської води, випадаючи в осад при випаруванні як моно-

мінеральний гіпсовий чи ангідритовий камінь. Можливі взаємні перетворення гіпсу в ангідрит $CaSO_4$ і ангідриту в гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Поклади гіпсу і ангідриту обумовлені геологічними формаціями Пермського і Тріасового періодів. Внаслідок високої температури і зневоднення всі утворення пермського періоду в пізніші епохи перейшли в ангідрит, який з часом, за других умов, у поверхневих шарах почав насичуватись фільтрівними водами і частково перейшов у гіпс. Пласт ангідриту товщиною до 15 метрів майже повністю перейшов у гіпс, а більший пласт – частково складається з утвореної кори гіпсу, глибше залишається ангідритом.

З природних сульфатних сировинних матеріалів використовують природний гіпс, глино-гіпс й природний ангідрит.

Природний гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ – може бути в багатьох різновидах: гіпсовий шпат, гіпс волокнистий, грубо і дрібнозернистий, лускатий, прозорий ... Чистий різновид зернистого гіпсу називається *алебастр*. У покладах природний гіпс має до 25% домішку піску, вапняку, глини.

Глино-гіпс – двоводний гіпс у суміші до 50% з глинистими матеріалами.

Природний ангідрит $CaSO_4$ – порода кристалічної будови зазвичай має до 10% домішку природного гіпсу. Зустрічається рідше природного гіпсу і виявляється його підстиляючим шаром.

Гіпсові в'язучі отримують також з відходів хімічної промисловості – фосфогіпсу, борогіпсу, фторогіпсу й іншого.

Сульфат кальцію і його двоводний гідрат існують у декількох окремих формах системи $CaSO_4 - H_2O$ (див. схему перетворень гіпсу, стор. 34).

1.3.3 Малорозповсюджені мінерали кальцію

Кальцій присутній також в других, менш розповсюджених ніж вапняк і гіпс, мінералах. Це флюорит (плавиковий шпат), апатит, фосфорит, осадові і метаморфічні породи різного складу; силікати кальцію, вапняні пісковики, сланці і другі водні алюмосилікати та рудні мінерали. Багато кальцію в складі солей розчинних у морській воді.

Флюорит, або плавиковий шпат Ca_2F , мінерал, що утворюється здебільшого під дією підземних гідротермальних процесів, зустрічається також як супутник рудних металічних мінералів, сульфідів цинку, міді, свинцю. Флюорит крихкий і прозорий, блиск скляний, колір – самий різноманітний: білий, зелений, жовтий, пурпурно-червоний і фіолетовий різних відтінків.

Апатити – мінерали, склад яких можна передати формулою $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$, де X – F^- , Cl^- , або OH^- . Апатити, в яких переважає Флуор (фторapatити) більш розповсюджені в природі ніж хлорapatити. Гідроксиapatити $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ – складова частина кісток і емалі зубів тварини і людини, Промислових накопичень в природі такого мінералу не знайдено. Хлор- і фторapatити широко розповсюджені серед вивержених порід. Апатити мають різне забарвлення, частіше всього зелене.

Фосфорити – осадова порода, складається з різних мінералів, присутніх у фосфаті кальцію $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ – кварц, глауконіт, кальцит, доломіт і інші. У фосфоритах часті залишки морських організмів. У більшості фосфоритів колір залежить від супутніх домішок; є залізо закисне – зелені, присутні складові марганцю – чорні і таке інше.

1.4 Штучні сполуки кальцію

Природні мінерали кальцію не завжди і не в усьому задовольняють людину. Деякі з'єднання кальцію, отримані штучним методом, стали більш відомими і звичайними ніж їх похідні – вапняк і гіпс. Так, наприклад, *гашене вапно* $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і *негашене вапно* CaO використовували ще стародавні будівельники. *Портландцемент* – це також з'єднання кальцію, отримане штучним шляхом. Штучними технологіями отримують необхідні виробництву кальцієву салітру $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, білильні розчини, вапняну воду, різновиди гіпсу, карбід кальцію CaC_2 , сильнодіючий відновник гідрид кальцію CaH_2 , активні окисники – хлорне вапно $\text{Ca}(\text{ClO})\text{Cl}$ і гіпохлорит кальцію $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ та багато інших корисних речовин.

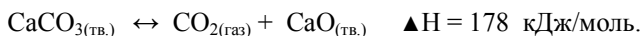
1.4.1 Похідні вапняку

Археологічні розкопки стін Помпеї виявили, що римський бетон являє собою розчин спеціально виготовленого вапна, а наповнювачем є ґрунт, пісок та камінь. Тобто всі будівлі складались з великого битого каменю чи валунів, скріплених вапняним розчином. Стійкість таких стін досягалась не тільки за рахунок в'язучої сили розчину, а також за рахунок внутрішнього тиску, який утворювала маса наповнювача.

Для того, щоб кам'яний скелет перетворився в монолітний штучний камінь потрібен міцний і бажано дешевий будівельний клей. У якості такого клею римляни використовували виготовлене вапно. Вапно отримували зі звичайного вапняку, черепашнику, крейди, мармуру, тобто тих гірських порід, головним компонентом яких є CaCO_3 . Вапняк, звичайно, ще не вапно і ним не можна склеювати

каміння чи цеглу. Для цього він повинен пройти відповідний довгий шлях послідовних перетворень – видобуток, випал, подрібнення і гашення водою.

Випалення виконують у високих, так званих шахтних печах, при температурі вище 900°C. У піч завантажують послідовно по черзі шари палива та добутого в кар'єрі вапняку і підпалюють знизу. При розжарюванні карбонат кальцію розкладається, але спочатку виділяє воду, а вже потім утворює вуглекислий газ і безводний оксид кальцію – білі грудки негашеного вапна:



Вапняк, отриманий випалюванням CaCO_3 за різних температур має неоднакову реакційну здатність за відношенням до води. Характер хімічного зв'язку $\text{Ca}=\text{O}$ такого вапна видозмінюється зі зміною температури випалу в інтервалі 900-1500°C. Доведено, що збільшення іонного зв'язку в молекулі супроводжується збільшенням її потенціальної енергії. Енергія кристалічної решітки CaO при температурі 1200°C сягає максимальних значень, а отже і максимальної хімічної активності. Вапно, отримане випалом вапняку протягом 1 години за вказаної температури виявляє максимальну реакційну здатність. За вищих температур спостерігається перепал – склистий, ущільнений при високій температурі оксид кальцію. Частки перепалу піддаються гідратації дуже повільно, збільшуючи свій об'єм вже в готовому виробі.

У наведеному рівнянні випалу вапняку рівновага встановлюється при визначеному порційному тиску тільки діоксиду вуглецю, через те, що концентрація речовин в твердій фазі постійна, і тому константа рівноваги для цього процесу має вигляд: $K_p = [\text{CO}_2]$.

Звідси, для того, щоб змінити сталість рівноваги процесу та викликати додаткове утворення оксиду кальцію, потрібно або підвищити температуру процесу, або ефективно вилучати з реакційної зони накопичуваний діоксид вуглецю, зменшуючи тим самим його порційний тиск. Тому, при випалюванні вапняку важливою умовою є достатня вентиляція печі, що дозволяє вести повний його розклад при більш низькій температурі, не знижується за цих умов і реакційна здатність вапна.

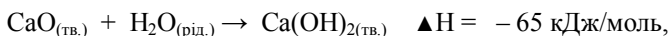
Розрізняють чотири стани отриманого вапна: негашене (безводний оксид кальцію), мелене негашене, гашене в порошок і гашене в тісто.

1. Негашене вапно – вогнестійкий грудковий продукт вичерпного випалу вапняку, виявляється проміжним напівпродуктом для отримання других видів вапна. Оберігати від зволоження.

2. Будівельні розчини і бетони, виготовлені з меленого негашеного вапна, швидко тужавіють і твердіють внаслідок гідратаційного твердіння негашеного вапна. Мелене негашене вапно використовують в штукатурних розчинах. Порівняно з гашеним має меншу водопотребу, більш активне, при використанні утворює велику кількість тепла, що прискорює висихання стін, а це особливо важливо при зимових роботах. Мелене негашене вапно необхідно використовувати зразу, після помелу – внаслідок поглинання вологи з повітря таке вапно швидко втрачає свої в'язучі властивості. Суттєва вада меленого негашеного вапна його пилюватість і шкідливість.

3. Для виготовлення сухого, гашеного в порошок вапна, випалений вапняк гасять так званім "сухим способом" – оббризкуючи грудки CaO водою. Вода поглинається негашеним вапном,

всмоктується в пори і одночасно хімічно взаємодіє з оксидом кальцію за рівнянням:



виділяючи значну кількість тепла. Перехід оксиду кальцію в його гідроксид супроводжується суттєвими структурними змінами речовини – вапно розпушується (відсіля назва ”пушонка“), об’єм гідратованого вапна стає більше негашеного. Тепло реакції гасіння перетворює надлишкову воду в пар, а грудки вапна – в розсипчасту пухку масу. Частки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ мають розмір в декілька мікрон. Повітряне вапно – це єдина в’яжуча речовина яку можливо без помелу, а лише хімічною гідратацією і диспергуванням, перевести в тонкодисперсний продукт.

Сухе, гашене в порошок вапно – головна сировина для хімічної і металево-кальцієвої промисловості.

4. Для штукатурних робіт і цегляної кладки використовують вапно ”гашене в тісто“, для цього безводний оксид кальцію замішують зі значним надлишком води та залишають на деякий час у закритих герметичних сховищах до повного гасіння. Отриманий таким чином продукт на виробництві називається гашеним вапном. Стародавні алхіміки називали цю речовину ”гіркою землею“ тому, що розчиняючись утворює неприємний на смак розчин, який нейтралізує кислоти. Утворений гідроксид кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – сильна основа, малорозчинна у воді. Насичений розчин гідроксиду кальцію називається вапняною водою, має лужну реакцію. Вапняна вода жадібно поглинає з повітря CO_2 утворюючи CaCO_3 який випадає білим осадом.

1.4.2. Будівельний вапняний розчин

Гашене в «тісто» вапно широко використовується в будівництві як *повітряна в'язуча речовина* (повітряні в'язучі твердіють на повітрі, а в затверділому стані зберігають міцність також тільки на повітрі). До повітряних в'язучих відносяться вапняні, гіпсові і магнезіальні речовини.

При змішуванні вапняного тіста з піском утворюється вапняний розчин, який використовується для цегляної кладки і штукатурення стін. Пісок надає стійкості структурі вапняного розчину, підвищує в'язкість і пластичну міцність суміші.

На повітрі перехід вапняного розчину в камінь проходить під впливом двох одночасних процесів: висихання розчину, а з цим зближення кристаликів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і відповідно їх зростання; та карбонізація вапна під дією оксиду вуглецю, який завжди є в повітрі:

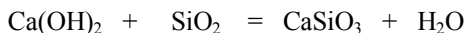


Утворений карбонат кальцію зростає з кристалами $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і зміцнює вапняний розчин.

Внаслідок малої кількості CO_2 в повітрі процес кристалізації вапняного розчину протікає занадто повільно. З часом все ж відбувається поступове злипання найдрібніших часток в більш крупні та їх кристалізація. Зростаючи кристали утворюють між собою вапняний каркас, який оточує частинки піску. Сформована на поверхні в перший період твердіння розчину, плівка з CaCO_3 далі утруднює проникнення CO_2 до внутрішніх шарів $\text{Ca}(\text{OH})_2$. У цей період твердіння каменю йде тільки за рахунок кристалізації. Але в результаті протікання подальшого процесу карбонізації (десятки і сотні років), міцність такого бетону зростає. При цьому необхідні також понижена

вологість та позитивні температури. Неспроможність повітряного в'язучого твердіти в умовах підвищеної вологості пояснюється високою розчинністю у воді продуктів його гідратації.

Якщо вапно знаходиться в суміші з піском і в слабкій вологості, то дуже повільно (за звичайних температур) йде також взаємодія:



з утворенням силікату кальцію. Для того, щоб його утворення позначилось на збільшенні міцності вапняно-піщаних систем, потрібно багато років. Процес утворення силікату кальцію в такій системі можна різко пришвидшити, для цього відформовану суміш вапна з піском потрібно піддати тепло-вологій обробці в автоклавах. Наскільки пришвидшується реакція в цих умовах показує нескладний розрахунок:

- Відомо, що підвищення температури на кожні 10° прискорює швидкість хімічної реакції в 2-4 рази (правило Вант-Гоффа);
- Температура твердіння на повітрі силікату кальцію – (+14°C, звичайна середня температура природних умов твердіння вапняно-піщаних розчинів, T₁);
- Температура того ж процесу в автоклаві – (+174°C, T₂);
- Математично зміна швидкості реакції від зміни температури процесу визначається формулою:

$$V_{(\tau_2)} = V_{(\tau_1)} \cdot \gamma^{\frac{T_2 - T_1}{10}}$$

де V - швидкість процесу за температур T₂ і T₁,

τ - час протікання процесу,

γ - температурний коефіцієнт швидкості реакції (Гама) – (2-4р).

- Для розрахунку температурний коефіцієнт умовно приймаємо за його навіть найменшим значенням – 2;
- То і тоді швидкість реакції в автоклаві ($T_2=174^\circ\text{C}$), порівнюючи її зі швидкістю при звичайній температурі ($T_1=14^\circ\text{C}$), підвищується у:

$$v_{(\tau_2)} = v_{(\tau_1)} \cdot \gamma^{\frac{T_2-T_1}{10}} = 1 \cdot 2^{\frac{174-14}{10}} = 2^{16} \sim 70000 \text{ разів.}$$

- Якщо ж γ буде дорівнювати середньому значенню – ”3“, то швидкість реакції прискорюється більше ніж у 40 000 000 разів.

Це значить, якщо для утворення силікату кальцію з вапна і піску при 14°C і достатній волозі треба декілька сотень років, то для тієї ж реакції при 174°C достатньо всього лише декілька годин.

Цей приблизний розрахунок показує, що при тепловолігій обробці вапняно-піщаних сумішей в автоклавах, повітряне вапно стає матеріалом іншої, значно більш високої якісної категорії, ніж вихідні вапняно-піщані розчини.

Використання вапна для виробництва вапняно-піщаних виробів автоклавного твердіння стає ще більш ефективним при підвищенні дисперсності піску і сильному ущільненні при формуванні матеріалів (це сприяє зближенню реагуючих часток), а також при збільшенні температури і відповідно тиску в автоклавах.

Повітряне вапно найбільше використовується при виготовленні будівельних розчинів і автоклавних силікатних виробів. Будівельні розчини, як повітряні в’язучі в затверділому стані на початку й кінці твердіння зберігають міцність тільки на повітрі, в сухих приміщеннях.

1.4.3 Доломітові вапняки

Основним компонентом вапняку є карбонат кальцію, але практично завжди його супроводжує карбонат магнію. У залежності від кількості $MgCO_3$ вапняки поділяються на маломagneзіальні (менше 5%), магнезіальні (5-20%) і доломітові (20-40%). Після випалу доломітового вапна, присутній в ньому MgO виявляється в перепаленому стані, що знижує якість вапна, уповільнює швидкість його гасіння. Все ж, у деяких випадках виробництво силікатної цегли розташоване поблизу родовищ доломітового вапняку. Звичайно такий вапняк і використовують, возити з далеких родовищ більш якісний вапняк послуга не дешева. Але вапняк, в якому присутній карбонат магнію, у виробництві силікатної цегли вважається небажаною домішкою. Причина в тому, що вапно, яке використовується для силікатної цегли, повинно швидко гаситися (утворення в автоклаві силікатів можливо лише з гідратованих оксидів), неповне його гасіння у відформованому сирці призводить до зниження міцності готової цегли. Тобто, якість цегли залежить від складу вихідного вапняку, а продукт випалу доломітового вапняку звичайно має значні домішки оксиду магнію, що утворюються вже при температурі 600-650°C. Температура подальшого випалу карбонату кальцію сягає 900-1100°C, а така відносно висока температура перетворює присутній в масі MgO з аморфного в кристалічний стан. Утворюється так званий **периклаз** (продукт для виробки вогнетривів з магнезитів), який практично мало і нерівномірно реагує з водою.

Для запобігання небажаної високотемпературної кристалізації MgO перед початком випалу доломітового вапняку у вихідну сировину

додають, відповідно кількості карбонату магнію, хлоридні і, що краще, сульфатні лужні солі – NaCl, KCl або K_2SO_4 .

Добавки NaCl вже при $500-760^\circ C$ сприяють утворенню подвійної солі складу Na_2MgCl_4 , а добавки K_2SO_4 при $800^\circ C$ утворюють відповідно – $K_2Mg_2(SO_4)_3$. Новоутворення зв'язують і утримують оксид магнію в складі проміжних сполук запобігаючи при випалі його кристалізації.

Добавки в доломітовий вапняк лужних солей попереджають кристалізації MgO, дозволяють ліквідувати можливий негативний вплив кристалізованого оксиду магнію, підвищуючи тим самим якість і міцність цегли після її запарювання. Порівняно з доломітовим вапном без добавок, приріст міцності цегли з NaCl сягає 12%, а з K_2SO_4 – 40%.

Підвищена міцність силікатних виробів після запарювання викликана як ефективною взаємодією гідратованого оксиду кальцію з кремнеземом, так і гідратованого аморфного оксиду магнію з кремнеземом, що утворюється при гідролізі подвійних солей в процесі гасіння випаленого доломітового вапняку.

1.4.4 Глинисті вапняки

Вапняки, що знаходяться в тісній природній суміші з глиною (5-12%) називаються глинистими, (12-20%) – мергелястими, а вапняки з домішкою глини 20% і більше називаються мергелями.

При випалі породи, що утримує разом з карбонатом кальцію також водні алюмосилікати (глинисті мінерали), відбуваються суттєві зміни в суміші. Глина утримує різні водні алюмосилікати – каолін $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, монтморилоніт $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$, галуазит $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot n (>2)H_2O$, алофан $Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 5H_2O$. Крім того, в

глині зазвичай є діоксид кремнію у вигляді тонкого кварцевого піску, а також сполуки заліза і других металів. З нагрівом такої маси до 550-800°C присутні водні алюмосилікати піддаються дегідратації, а подальший нагрів утворює (з вапняку) ще й вапно. Отже, завантажений у вапняновипальну піч мергелистий вапняк при випалюванні набуває значної реакційної здатності. При 900-1000°C у твердому стані маси виникає хімічна реакція між лужним оксидом CaO і оксидами кислотними Al_2O_3 , SiO_2 . Реакція веде до утворення слаболужних алюмінатів і силікатів кальцію: $CaO \cdot Al_2O_3$ й $CaO \cdot SiO_2$. У цій суміші присутні також ферити кальцію $2CaO \cdot Fe_2O_3$ – продукти випалу в мергелях оксидів заліза. При наявності в сировині $MgCO_3$ утворюється також $CaO \cdot MgO \cdot SiO_2$. Кожна прогріта таким чином суміш вапна з кислотними оксидами стає гідравлічним в'язучим.

Чим більше утримується в гідравлічному в'язучому силікатів, алюмінатів і феритів кальцію (і тим відповідно менша кількість вільного вапна), тим швидше твердіє гідравлічне в'язуче і тим більша його міцність. Сильногідравлічне вапно, яке складається майже цілком із слаболужних силікатів, алюмінатів і феритів кальцію називається Романським вапном або *романцементом* (від слова Roma – Рим, місце винаходу в'язучого).

Романцемент отримували шляхом подрібнення в тонкий порошок вапняних або магнезійних мергелів і випалу їх при 900-1000°C, тобто за температури, яка не доводить суміші до спікання. Твердіння гідравлічного вапна викликається гідратацією силікатів, алюмінатів і феритів кальцію; сукупно ці компоненти обумовлюють гідравлічні властивості в'язучих речовин. Початок тужавіння настає не раніше 20 хв., кінець – 24 години.

Використовували такі в'язучі для цегляного мурування в наземних і підземних спорудах (вологих підвалах і каналах), і для виготовлення штукатурних розчинів і бетонів низьких марок. Бетони на гідралічному вапні зазвичай повинні деякий час твердіти на повітрі, а потім можуть продовжувати твердіти і зберігати міцність як на повітрі, так і під водою. Романцемент не підходить лише для застосування в залізобетонних конструкціях.

За міцністю і за ступенем гідралічності романцемент значно поступається портландцементу і тому в наш час цей різновид цементу зовсім не виготовляють. А мергелісті вапняки залишаються кращою сировиною, але вже у виробництві портландцементу.

1.5 Гіпсові будівельні матеріали

Серед ефективних повітряних в'язучих особливе місце займають гіпсові будівельні матеріали. Розвиток сучасного будівництва і роботи з реконструкції старих будівель неможливо уявити без застосування широкої номенклатури матеріалів на основі гіпсу, які використовуються для внутрішньої обробки приміщень. Гіпсові в'язучі характеризуються швидким і безусадковим твердінням, біологічною стійкістю, хімічною нейтральністю, екологічною чистотою, акустичним комфортом, забезпеченням вогнезахисту несучих конструкцій, а також значними архітектурними, декоративними й гігієнічними можливостями і якостями. За своїми економічними показниками (трудомісткістю і енергоємністю) гіпсові вироби в багатьох випадках не мають конкурентів при використанні їх всередині приміщень, споруд різного призначення.

До найбільш широко використовуваних гіпсових оздоблювальних матеріалів належать гіпсокартонні (ГКЛ) і гіпсоволокнисті (ГВЛ) листи.

В останні роки в Україні, як і у всьому світі, спостерігається своєрідний гіпсовий бум – зростання промисловості гіпсових матеріалів й виробів випереджає багато других напрямків виробництва.

1.5.1 Перетворення (фази) гіпсу

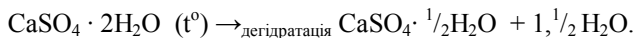
Вирішальне значення на якість різного ступеня випаленого гіпсу має зерновий і хімічний склад сировини, її структура, а також умови зневоднення, як то:

- дигідрат сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;
- напівгідрат сульфату кальцію $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$;
- ангідрит III, ангідрит II CaSO_4 , ангідрит I $\text{CaSO}_4 + n \text{CaO}$.

Дигідрат у природі зустрічається щільним гіпсовим каменем. Для його кристалічної структури характерні грати шарової будови з подвійношарових пакетів CaSO_4 , з'єднаних шарами води. У площині кожного шару з CaSO_4 розташовані відносно невеликі іони Ca^{2+} і суттєво крупніші іони SO_4^{2-} , чергуючись за шаховим порядком. Молекули води перебувають між цими двома шарами вказаних іонів. Кожна з молекул води з'єднується з іонами Ca^{2+} своїм кисневим атомом, а через водневі атоми (за допомогою водневого зв'язку) – з атомами кисню, що утримуються в іонах SO_4^{2-} і належать протилежному шару. Тобто виявляється, що з кожним іоном Ca^{2+} зв'язані дві молекули води, які в свою чергу переплітаються з протилежним шаром іонів SO_4^{2-} .

Напівгідрат у залежності від умов отримання (див. схему перетворення гіпсу) може бути в формі α – напівгідрату (обробка гіпсу

у водяній парі під тиском) і β – напівгідрату (сухий випал при температурі 107-110°C). Не можна розглядати ці форми як різні модифікації; α –напівгідрат складається з добре сформованих кристалів призматичної форми, що мають характерні смужки, β – напівгідрат характеризується приховано-кристалічною структурою, грати дуже порушені.



Кристалічні решітки α – напівгідрату складаються з низки іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} , але між пакетами іонів утворюються широкі канали, в яких частково знаходиться гідратна (кристалізаційна) вода. Крім гідратної, кристали можуть поглинати ще додаткову кількість води. При замочуванні α –напівгідрату потрібно менше води порівняно з β – напівгідратом. Внаслідок меншого насичення вологою затверділий гіпс з α – напівгідрату має підвищену щільність і міцність порівняно з гіпсом з β – напівгідрату. Такий продукт називається *гіпсовим матеріалом слабого випалу*.

Ангідрит III отримується методом повільної дегідратації вже отриманого напівгідрату при температурі 50°C у вакуумі, або при 180-210°C за атмосферним тиском. Кристалічні грати Ангідриту III і напівгідрату мало різняться по будові. Паралельно низці іонів Ca^{2+} і SO_4^{2-} проходять лише більш вільні від води просторові канали.

За температури 220-360°C в α й β зневоднених напівгідратах перебудовуються кристалічні грати, що переходять в α й β – розчинні ангідрити, які розрізняються більш високою водопоглинальністю в затверділому стані.

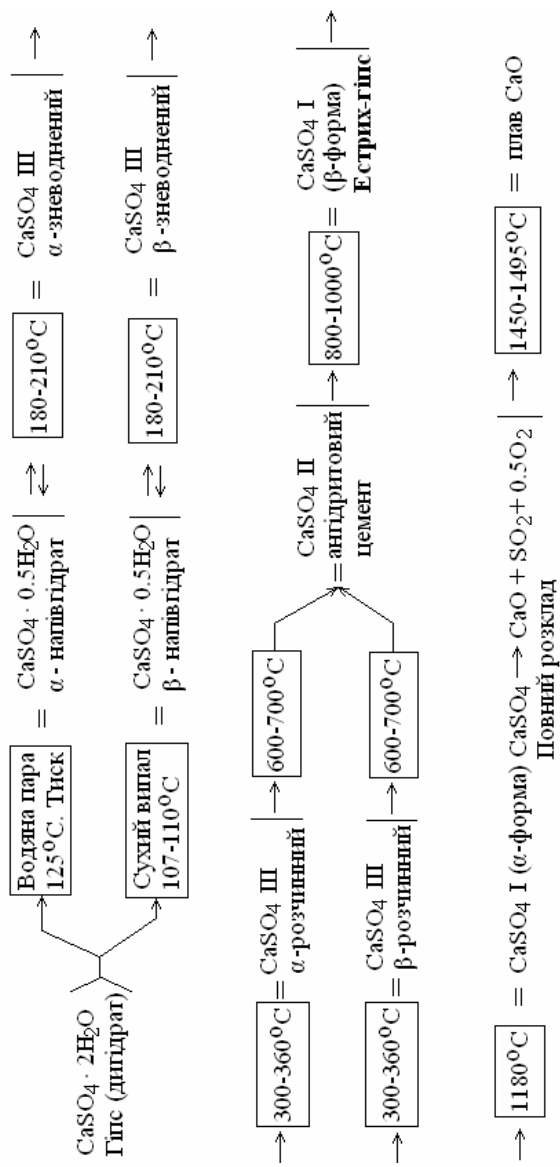


Рисунок 1 - Схема перетворення фаз гіпсу

Ангідрит II. Розповсюджений в природі в якості мінералу ангідриту, отримується також прожарюванням дигідрату, напівгідрату й Ангідриту III. За температури 600-700°C утворюється майже нерозчинний ангідрит II-н, ідентичний природному ангідриту, що також повільно реагує з водою.

Ангідрит I. При подальшому нагріванні сульфату кальцію від 800 до 1000°C й вище частина CaSO₄ внаслідок термічної дисоціації розпадається на оксид кальцію, оксид сульфуру IV і кисню, гіпс майже повністю зневоднюється: $\text{CaSO}_4 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \text{CaO} + \text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$.

Отриманий за цих умов гіпс складається з нерозчинного Ангідриту II – (β форма) і невеликої кількості оксиду кальцію (2-3%), завдяки якому продукт активізує хімічну взаємодію в'язучої речовини з водою і набуває властивість тужавіти й твердіти. Цей продукт називається *високовипаленим гіпсовим матеріалом – Естрих-гіпсом*.

З подальшим підвищенням температури і часу випалу вміст вільного CaO підвищується, а при температурі 1180°C β-форма переходить в α-нерозчинний ангідрит, який при 1450-1495°C плавиться і повністю розкладається на CaO, SO₂ й O₂.

1.5.2 Отримання гіпсових в'язучих

Високоміцний (технічний гіпс) отримують при запарюванні в автоклавах або варінням у рідкому розчині солей CaCl₂ і MgCl₂. Для запарювання гіпсовий рудний камінь розміром 10-40мм засипають в автоклав і пропарюють при температурі 125°C під тиском на протязі 5 годин. Далі в цьому ж автоклаві отриманий гіпс підсушують топковими газами (140°C), вивантажують і мелють в кульовому млині.

Початок тужавіння цього гіпсу постає через 6 хвилин. Добавка розчину столярного клею (0,1% від маси гіпсу) уповільнює тужавіння. Кухонна сіль, сульфат натрію або навіть мелений гіпсовий камінь пришвидшують цей процес.

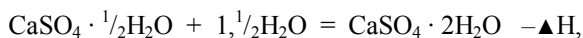
У наш час саме ця в'язуча речовина, в більшості використовується для виготовлення гіпсових виробів і виконання будівельних робіт.

Ангідритове в'язуче (ангідритовий цемент) отримують випалом двохводного гіпсу при 600-700°C в шахтних печах і помелу в порошок. Ангідрит не має в'язучих властивостей, його твердіння активують сульфати натрію, калію або алюмінію, а також вапна і навіть з лужною реакцією доменний шлак. Початок тужавіння цього гіпсу настає не раніш ніж через 30 хвилин. Замість штучного ангідриту можна використовувати природний.

Високотемпературновипалений гіпсовий матеріал – *естрих-гіпс* отримують прогрівом гіпсового каменю при температурі 800-1000°C в шахтних або обертових печах з послідовним помелом. Такий гіпс характеризується повільними строками тужавіння, початок тужавіння в'язучого настає не раніш 2 годин. Порівняно з іншими гіпсовими в'язучими естрих-гіпс відрізняється більш високою водо- та морозостійкістю.

1.5.3 Процес твердіння напівгідрату гіпсу

У загальному вигляді тужавіння і твердіння напівгідрату гіпсу пояснюється утворенням при взаємодії його з водою, дигідрату гіпсу:



з цим утворюється 1925 кДж/г.моль тепла.

Тужавіння або об'ємне упорядкування кристалів дигідрату в затверділому гіпсі протікає в три процеси: підготовчий, колоїдальний й кристалізаційний:

- За індукційний період (до початку твердіння) утворюються не зв'язані один з одним зародки дигідрату, консистенція гіпсової суміші залишається ще рідкою.
- Накопичення великої кількості зародків дигідрату сприяє росту кристалів, їх зростанню. Між продуктами гідратації утворюються міжкристалічні контакти. Це приводить до формування тривимірної решітки з кристалів дигідрату і супроводжується твердінням і збільшенням міцності гіпсової суміші.
- На третій стадії в затверділому, але ще вологому гіпсі протікають процеси перекристалізації. Це пов'язано з розчиненням частки речовини, котра має більшу розчинність ніж кристалічний каркас затверділого дигідрату. Пересичений розчин продукту сприяє зростанню з взаємним проникненням великих кристалів гіпсу в масі.

Простіше, за твердженням однієї з теорій процес тужавіння й твердіння гіпсу пояснюється наступним чином: При змішуванні напівгідрату гіпсу з водою частина його розчиняється з утворенням метастабільного насиченого водного розчину. Розчинений напівгідрат взаємодіє з водою і переходить у двоводний гіпс, який зразу ж випадає в осад і відділяється. Причина цього в тому, що розчинність напівгідрату у воді при 20°C дорівнює 8 г/л, а розчинність дигідрату всього – 2 г/л. У міру відділення двоводного гіпсу з пересиченого розчину кристалики $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ збільшуються, переплітаються і зростають, обумовлюючи тужавіння й твердіння вихідної суміші.

Порушення структури гіпсу, що твердіє, після початку його тужавіння призводить до різкого падіння міцності і допустимо лише на початковій стадії тужавіння, відповідній виникненню зародків кристалів. Тобто такий матеріал може бути застосованим лише при швидкому набуду остаточної форми.

Гіпс будівельний використовують для виливання гіпсових і гіпсобетонних виробів, а також для штукатурних розчинів закритих приміщень. Термін експлуатації виробів з α і β напівводяного гіпсу на повітрі практично необмежений. При тривалій дії вологого середовища вони руйнуються.

Високовипалений гіпсовий матеріал відрізняється сповільненим тужавінням, що дозволяє при замішуванні його з водою ретельно оброблювати поверхні виготовлених виробів. Використовується цей вид гіпсу для виготовлення безшовної підлоги, підготовки під лінолеум або другої рівної поверхні, але також лише в сухих умовах експлуатації.

1.5.4 В'яжучі на основі гіпсу

У наш час в будівництві почали широко використовувати гіпсо-цементо-пуцоланові в'яжучі. Виготовляють їх із суміші гіпсу будівельного (звичайний напівгідрат сульфату кальцію) – 50-75%, портландцементу – 10-25% і активної пуцоланової мінеральної добавки (трепел, діатоміт) – 10-15%.

Твердіння такої суміші знижує внутрішню напругу в масі бетону. Гіпсо-цементо-пуцоланові в'яжучі твердіють без збільшення об'єму і виявляються гідравлічними в'яжучими, тобто є стійкими і у вологому середовищі.

Змішувати гіпс тільки з цементом не можна, при замочуванні такої суміші утворюється нестійкий матеріал – високофосфатна форма гідросульфоалюмінату кальцію, яка приєднує 31-32 молекули води і значно збільшує масу виробу в об'ємі. Якщо присутні активні мінеральні добавки, вони, зв'язуючи $\text{Ca}(\text{OH})_2$, дають можливість утворенню низькоосновного гідросульфоалюмінату кальцію, який без помітного збільшення об'єму, забезпечує стабільність затверділого в'язучого. На цій основі можна отримувати бетон марок М150...М200.

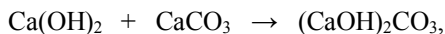
1.5.5 Наповнювачі та добавки гіпсових в'язучих

У складі штукатурних і шпаклювальних сумішей, як правило, присутні порошкоподібні карбонатні наповнювачі, котрі дозволяють зменшити кількість гіпсового в'язучого.

З подрібненням карбонатних наповнювачів відбувається їх активація, на поверхні часток утворюються групи вільних радикалів та іонів, свіжоутворена поверхня часток набуває підвищеної реакційної здатності. Тонкодисперсний наповнювач заповнює порожнини між кристалами дегідрату сульфату кальцію, що веде до збільшення міцності контакту між кристалами, підвищує густину і, як наслідок, покращує міцність і тривкість затверділих оздоблювальних виробів.

В якості карбонатного наповнювача в склад гіпсової суміші вводять тонкомелений вапняк, гашене вапно або іншу мінеральну добавку. При введенні гашеного вапна в штукатурну масу покращується технологічна властивість, зростає адгезійна міцність, підвищується водоутримуюча здатність і пластичність суміші.

У системі – гіпсового в'язучого + карбонатного наповнювача + гідратного вапна при замішуванні з водою гідроксид кальцію взаємодіє з кальцитом, утворюючи лужний карбонат кальцію – желеподібну масу,



яка надає підвищені адгезіальні властивості штукатурному матеріалу. Карбонатний наповнювач (мука з вапняку) знижує витрати гіпсового в'язучого і додається в кількостях 10-20% від маси суміші, добавка вапна обмежується в 4-5%. Така кількість наповнювача і добавки дозволяє ще й досягти максимальних значень міцності виробів на злам і стиск. Крім того, за рахунок введення гашеного вапна подовжується термін тужавіння, знижується розчинність $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, уповільнюється процес кристалізації дигідрату.

Для підвищення водозатримувальної здатності, збільшення міцності зчеплення з основою, регулювання терміну тужавіння в склад гіпсової суміші вводять також органічні добавки: метилцелюлозу і лимонну кислоту – 0,1мас.% від загальної маси, ГОСТ 908-79. Введення лимонної кислоти $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ збільшує життєздатність композиції, підвищує водостійкість й тріщиностійкість покриття.

Суміші на основі гіпсу володіють сприятливим сполученням властивостей: швидко твердіють, набирають потрібну міцність і втрачають надлишкову вологу, що дозволяє проводити подальші оздоблювальні роботи без суттєвих перерв. Гіпсові штукатурки, на відміну від цементних, спроможні як поглинати вологу так і при зміні температури, втрачати її, що сприяє утворенню комфортних умов у приміщенні.

Модульний контроль I

Приклади розв'язування задач:

1. Оксид вуглецю IV, масою 230г перепускали через розчин гідратованого оксиду кальцію, ступінь поглинання CO₂ складає 95,66%. Вирахувати теоретично можливу масу виділеного в осад карбонату кальцію.

Розв'язання: M_B(CO₂) = 44 г/моль, M_B(CaCO₃) = 100 г/моль.

Спочатку треба визначити фактичну масу поглинутого розчином оксиду вуглецю IV:

$$m(\text{CO}_2) = \frac{230\text{г} \cdot 95,66\%}{100\%} = 220\text{г}$$

Далі, за рівнянням реакції обчислюємо теоретичний вихід карбонату кальцію: CO₂ + Ca(OH)₂ = CaCO₃ + H₂O.

Тобто, якщо через розчин гідратованого оксиду кальцію пропустити 44г оксиду вуглецю IV (M_B(CO₂) = 44 г/моль), то можна отримати 100г CaCO₃ (M_B(CaCO₃) = 100 г/моль), а якщо перепускаємо 220г CO₂, отримуємо:

$$m(\text{CaCO}_3) = \frac{220\text{г} \cdot 100\text{г/моль}}{44\text{г/моль}} = 500\text{г}$$

[Відповідь: в осад виділяється 500г CaCO₃].

2. Яка кількість гідрату сульфату кальцію з надлишковою вологістю 5,1%, витрачена при отриманні 32кг гіпсу?

Розв'язання: M_r(CaSO₄ · 2H₂O) = 172 г/моль,

M_r(CaSO₄ · 0,5H₂O) = 145 г/моль.

Із рівняння реакції



витікає, що для отримання 1моля напівгідрату сульфату кальцію (гіпсу) треба розкласти 1моль дигідрату. Тобто при отриманні 145г гіпсу треба 172г дигідрату, а щоб отримати 32кг гіпсу треба дигідрату

$$m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}): \quad 145 \quad \text{---} \quad 172$$

$$32 \quad \text{---} \quad m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = \frac{32 \cdot 172}{145} = 37,96\text{кг}$$

Враховуючи надлишкову вологість (5,1%) природного дигідрату

необхідно його: $\frac{37,96}{0,949} = 40\text{кг}$.

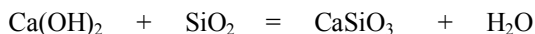
[Відповідь: витрачено 40кг природного дигідрату].

3. Яка маса силікату кальцію утворилась з будівельного вапняного розчину, що утримує 200г гідратованого вапна і 155,22г силікатного піску?

Розв'язання: $M_B(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}$,

$$M_B(\text{CaSiO}_3) = 116 \text{ г/моль},$$

$$M_B(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль}.$$



На підставі рівняння хімічної реакції мольне співвідношення вапна і піску, що витрачаються при утворенні силікату кальцію, повинні відповідати значенням як 1 до 1.

– Визначаємо кількість речовини кожного із вихідних

компонентів: $n = \frac{m}{M_B}$, де n – кількість речовини, моль;

m – маса речовини, г; M_B – молярна маса речовини, г/моль

$$n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{200}{74} = 2,703 \text{ моль};$$

$$n(\text{SiO}_2) = \frac{155,22}{60} = 2,587 \text{ моль}.$$

Тобто виявляється, що стехіометричний склад суміші вихідних речовин не відповідає необхідному, за рівнянням хімічної реакції – речовина вапно в надлишку.

– Обчислюємо масу отриманого силікату кальцію за вихідною речовиною, що є в меншості – оксиду силіцію:

$$m(\text{CaSiO}_3) = n \cdot M_B = 2,587 \cdot 116 = 300\text{г}.$$

[Відповідь: отримано 300г силікату кальцію].

Завдання для поточного письмового тестування:

Завдання 1: а – Природні мінерали Кальцію, їх особливості?

б – Вирахувати кількість води, яку необхідно для повної гідrataції 1200кг напівводяного гіпсу, надлишкова вологість при твердінні бетону повинна складати 5,1%. [Відповідь:300кг]

Завдання 2: а – Умови отримання вапна і яка сировина для цього необхідна?

б – Визначити кількість негашеного (грудкового) вапна, що можна отримати за повного випалу 11,52т чистого вапняку з вологістю 7%. [Відповідь:6т]

Завдання 3: а – Яке середовище інертне для більшості металів, для металу Кальцію дуже агресивне? Які йдуть процеси?

б – Скільки потрібно вапняку з вологістю 7% для отримання 2,5т негашеного вапна. [Відповідь:4,8т]

Завдання 4: а – Які процеси фізичні й хімічні супроводжують процес розжарювання вапняку?

б – Яку кількість негашеного вапна можна отримати випалюючи 10т вапняку, що має вологість 7%, а також піщані – 7%, та глинисті – 3% домішки. [Відповідь:5т]

Завдання 5: а – Як отримують металевий кальцій і яка сировина необхідна?

б – Скільки води треба взяти для замішування 600г будівельного гіпсу, що утримує 10,5% домішок? [Відповідь:100г]

Завдання 6: а – Які хімічні процеси протікають при переході вапняного розчину (вапно з піском) в твердий камінь?

б – Скільки можна отримати сухого гідратного вапна гашенням 5т грудкового оксиду кальцію, що має активність (утримує CaO) 90,82%? [Відповідь:6т]

Завдання 7: а – Які процеси проходять при розжарюванні мергелистих вапняків?

б – У медицині використовують 5%-й розчин хлориду кальцію, вирахувати скільки грамів $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ і води треба для

приготування 2,5л (густина 1,014г/мл) розчину. [Відповідь: 250г, 2285г]

Завдання 8: а – Що таке ангідрит? Пояснити його відмінність від гіпсу і умови використання його в будівництві.

б – Вирахувати кількість напівводного гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, який можна отримати після термічної обробки 1,2т гіпсового каменю, що має вологість 1%. [Відповідь: 1т]

Завдання 9: а – Наявність яких складових обумовлює швидкість твердіння і міцність бетонів з романцементу?

б – Отримуючи чистий карбонат кальцію (складова зубного порошку) через вапняну воду (насичений розчин $\text{Ca}(\text{OH})_2$) пропускають вуглецевий газ. Скільки гідроксиду кальцію і який об'єм CO_2 треба для отримання 680г CaCO_3 ? [Відповідь:370г, 112л]

Завдання 10: а – Яка будова гіпсового матеріалу слабого випалу і високо випаленого, особливості їх використання?

б – Скільки гідратного вапна можна отримати з 401кг безводного оксиду кальцію? Скільки треба вапняку, який утримує 95,5% CaCO_3 , щоб виділити такуж кількість гідратного вапна? [Відповідь:530г, 750г]

Завдання 11: а – Як відрізнити гашене вапно «пушонка» від меленого вапняку?

б – Яку кількість ангідриту можна отримати внаслідок випалу 1,5кг дигідрату кальцію, що утримує 15,5% піщаних домішок?
[Відповідь:1кг]

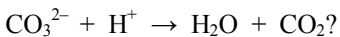
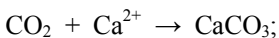
Завдання 12: а – Складіть рівняння, що характеризують CO₂ як кислотний оксид.

б - Вирахувати кількість води, що вступає в реакцію при твердінні 6кг напівводного гіпсу, що утримує 10,5% глинистих домішок? [Відповідь:1кг]

Завдання 13: а – Як здійснити перетворення за схемою:
 $C \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \rightarrow K_2CO_3 \rightarrow KHCO_3 \rightarrow K_2CO_3$?

б – Скільки негашеного вапна можна отримати випалом 11,4кг вапняку, що утримує 94% CaCO₃? [Відповідь:6кг]

Завдання 14: а – Як виконати перетворення за схемою:

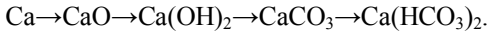


б – Вирахувати кількість води, що повністю реагує з 81кг технічного вапна , утримуючого 96% CaO. [Відповідь:25кг]

Завдання 15: а – Які фізичні і хімічні процеси супроводжують отримання кристалів двоводного гіпсу з напівгідрату сульфату кальцію?

б – Скільки вапняку, що утримує 0,8% домішок треба після випалу його для отримання 10м³ CO₂? [Відповідь:450г]

Завдання 16: а – Скласти рівняння реакцій наступних перетворень:



б – Взірець доломітової породи має склад: $2\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3$, домішок не містить. Вирахувати процентну кількість CO_2 у взірці породи. [Відповідь:18,8%]

Завдання 17: а – Яка сутність карбонізації вапняного розчину? Які умови необхідні для збільшення міцності такого бетону?

б – Скільки випаде в осад вапняку якщо до вапняної води додати 500мл 3,5%-ного розчину (густина $1,063\text{г/см}^3$) карбонової кислоти? [Відповідь:30г]

Завдання 18: а – Викласти головні особливості всіх повітряно в'язучих речовин. Які процеси протікають при їх твердінні?

б – Вирахувати кількість гіпсового матеріалу слабкого випалу, необхідного для приготування 1т гіпсового бетону? Залишкова вологість бетону (на момент формування) 11,034%. [Відповідь:750кг]

Завдання 19: а – Які умови необхідні для збільшення міцності виробів з вапняного розчину (суміш вапна з піском)? Які процеси проходять?

б – Яка кількість випаленого вапна і води необхідні для приготування 15т гашеного в тісто вапна? Вологість гідратного вапна 35%. [Відповідь:7378,4кг, 10023л]

Завдання 20: а – Що відбувається при випалюванні вапняку, а якщо випалюють мрамур? Яка різниця між вапняком і вапном?

б – Вирахувати необхідну кількість гідратного вапна і оксиду силіцію, що йде на виготовлення однієї цеглини (вага її 4кг). Цеглина на 95% складається з силікату кальцію CaSiO_3 , 1% – вапна, інше – пісок. [Відповідь:2,477г, 2,126г]

Завдання 21: а – Якщо випалювати вапняк на повітрі, можна повністю розкласти його на CaO і CO_2 . Яким чином за тієї ж температури можливо зупинити процес, або навіть примусити утворений CaO взаємодіяти з CO_2 ?

б – Скільки літрів діоксиду вуглецю необхідно для повного карбонатного твердіння 4130г будівельного розчину, що утримує 40% гідратованого вапна? [Відповідь:500л]

Завдання 22: а – Що таке вапняний розчин? Вплив його складових і часу на швидкість твердіння і міцність виробів?

б – Яка кількість вапняку необхідна, щоб отримати 206т гідратованого вапна? Вихідна сировина має 7,2% домішок. [Відповідь:300т]

Завдання 23: а – Що таке гіпс, алебастр, ангідрит? Як отримати алебастр та де він використовується?

б – Який відсоток вапна в романцементі складу: $50\% : \text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $48\% \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$, інше – ферит кальцію $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.
[Відповідь: 41,7%]

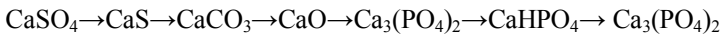
Завдання 24: а – Чому не дозволено гасити порошок магнею, що горить водою або оксидом вуглецю? Відповідь мотивуйте рівняннями реакцій.

б – Яку кількість сірчаного ангідриду (SO_3) мають у відсотках дигідрат гіпсу, будівельний гіпс чи ангідрит? [Відповідь: 46,5%, 55,17%, 58,82%]

Завдання 25: а – Як різняться гідравлічне і повітряне в'язуче? Привести процеси твердіння цих в'язучих.

б – Яка кількість карбонату кальцію випаде в осад в наслідок реакції 324г 10%-вого розчину гідрокарбонату кальцію з 450мл 3%-вого розчину гідратованого оксиду кальцію (густина $1,096\text{г}/\text{см}^3$)? [Відповідь: 40г]

Завдання 26: а – Скласти рівняння реакцій наступних перетворень:



б – Вирахувати відсотковий склад дигідрату в глиногіпсі формули $2(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ з вологістю 7,25%. [Відповідь: 53%]

Завдання 27: а – Що таке будівельний вапняний розчин? Який вплив його складових та інших факторів на міцність цегляної кладки?

б – Вирахувати кількість технічного вапна, що утримує 92% оксиду кальцію і який можна повністю погасити 29,6 мл води.
[Відповідь:100г]

Завдання 28: а – Привести процеси тужавіння і твердіння будівельного гіпсу та Естрих-гіпсу.

б – Піщанистий вапняк має 12% оксиду кремнію. Вирахувати кількість СаО, який можна виготовити з 710,23т сировини.
[Відповідь:350т]

Завдання 29: а – Які умови необхідні для тужавіння і твердіння будівельного розчину? Чому уповільнюється карбонізація будівельного вапна в сухому середовищі?

б – Яка кількість маргелістого вапняку необхідна, щоб отримати 420г романцементу (за випалом втрачається 40% вихідної суміші – вода, газу) ? Який відсоток вапняку в маргелістій породі, якщо при випалюванні утворилось 47,04л CO₂? [Відповідь:700г, 30%]

Завдання 30: а – Які необхідні умови для прискорення процесів карбонізації і дегідратації вапняного тіста? Що утворюється?

б – Вирахувати масовий склад вапна і вапняку, якщо взаємодією 50г проби суміші з сірчаною кислотою утворилось 3,36л CO_2 .
[Відповідь:35г, 15г]

Модуль 2 МАГНІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

2.1 Елемент Магній та методи його отримання

Елемент Магній належить до самих розповсюджених елементів у земній корі – біля 2% (за масою).

Будова зовнішньої електронної оболонки елементу.....	3S ²
Густина, г/см ³	1.74
Температура плавлення, °С.....	650
Температура кипіння, °С.....	1095
Ступінь окиснення у всіх хімічних з'єднаннях	+2

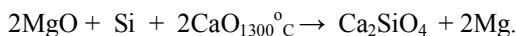
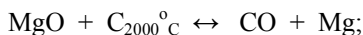
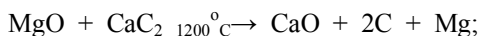
Вперше Магній в металічному стані отримав у 1808 році Гемфрі Деві електролізом з ртутним катодом із вологої *білої магнезії* – основного карбонату магнію $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отриманий метал назвав Магнезією і з того часу на всіх європейських мовах цей елемент називається Magnesium і лише в російській імперії – Магній, так цей метал вперше назвав Г.І.Гесс у своєму підручнику з хімії, виданому в Петербурзі в 1831р.

У 1829 р. Бюсі А. отримав чистий Mg відновленням хлориду магнію парами натрію, а вже у 1830 р. Фарадей отримав декілька грамів Mg електролізом розплаву його хлориду, що виявилось зручно і технологічно.

У промислових масштабах виробництво Mg електролітичним способом було організовано на початку 60-х років XIX століття в Німеччині, а потім в Англії і США.

У наш час Магній отримують електролізом MgCl_2 в суміші з NaCl і CaCl_2 , або із збагаченого і зневодненого карналіту $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, за схемою електролітичного розкладу: $\text{MgCl}_2 \xrightarrow{\text{електроліз}} \text{Mg} + \text{Cl}_2$;

Отримують Mg також відновленням його оксиду карбідом кальцію, аморфним вуглецем (карботермітний спосіб) або силіцієм;



2.2 Хімічні властивості магнію

Магній – активний метал, якщо зруйнувати оксидну плівку, що його покриває, то навіть у сухому повітрі на поверхні металічного Магнію знову утворюється оксидна плівка, яка достатньо стійко захищає метал від подальшої корозії.

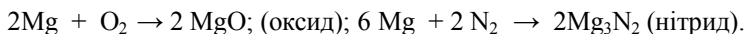
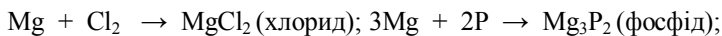
Магній повільно взаємодіє з холодною водою, але енергійно з парами води (особливо при температурі більшій за 380°C), утворюючи $\text{Mg}(\text{OH})_2$ і водень. Тому гасіння водою палаючого порошку магнію неприпустиме: $\text{Mg}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} (\text{т}^\circ) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{тв.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$.

Для гасіння такого вогню можна використовувати лише сухі розсипчасті матеріали – пісок, доломіт, магнезит або, у відсутності вологи, азбестове покривало. У злитках або масивних виробках магній не є вогнебезпечним.

Магній добре протистоїть дії фторидної HF і хроматної H_2CrO_4 кислот, розчинам рідких лугів. Стійкий до мінеральних масел, бензину й гасу. Проте добре розчиняється в більшості мінеральних кислот і не стійкий у водних розчинах солей (магній дуже хімічноактивний, тому

витискує більшість металів з їх солей). Хімічна активність магнію різко зростає при збільшенні в ньому кількості домішок.

Магній при нагріванні енергійно взаємодіє з галогенами, сіркою, азотом, фосфором, вуглецем, силіцієм. При згорянні на повітрі утворює оксид магнію і невелику кількість нітриду магнію:

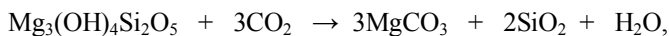


2.3 Розповсюджені мінерали магнію

У вільному стані магній в природі не зустрічається, виявляють його лише як складову з'єднань, більше всього у вигляді силікатів, карбонатів, хлоридів і сульфатів (табл. 2.1). Більшість з перелічених сполук магнію є породоутворюючими мінералами. Частка цих мінералів, головним чином, хлориди й сульфати, утримуються в розчинному стані в морській воді і у воді соляних озер, надаючи їй гіркуватий присмак. У морській воді міститься біля 4% загальної кількості магнію, що утримується в земній корі. Більша частка Магнію входить до складу майже 200 мінералів, але основною сировиною для будівельних матеріалів і виробництва магнію використовується здебільшого магнезит, доломіт і карналіт.

Магнезит – мінерал класу карбонатів, входить до складу осадових і метаморфічних гірських порід. Зустрічається як суцільні маси дрібнокристалічної чи аморфної будови. У чистому виді трапляється рідко. Інколи утворюється як осад з гідротермальних вод або внаслідок окиснення й гідролізу вивітрених ультраосновних порід, що утримують

магнезіальні силікати під впливом поверхневих вод і вуглекислоти повітря, можливо, за схемою з мінералу змійовик:



або внаслідок метаморфізму.

Таблиця 2.1 – розповсюджених мінералів магнію

№ з/п	Мінерал	Хімічна формула мінералу	Утримання магнію, % (за масою)
1	Магнезит	MgCO_3	28,8
2	Доломіт	$\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$	13,2
3	Карналіт	$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,74
4	Бішофіт	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	11,9
5	Тахгідрид	$2\text{MgCl}_2 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	9,4
6	Каїніт	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{KCl} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	9,8
7	Кізерит	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	17,6
8	Лангбейніт	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$	8,3
9	Полігаліт	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4,0
10	Шеніт	$\text{MgSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	6,0
11	Епсоміт	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	9,9
12	Серпентин	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,3
13	Форстерит	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	34,6
14	Олівін	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{FeO}$	17,1
15	Тальк	$3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	19,2
16	Азбест	$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	26,3
17	Магнезіоферит	$\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$	12,1
18	Магнезіохроміт	$\text{MgO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$	12,6
19	Магнезіоалюмінат	$\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	17,1
20	Брусит	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	41,7
21	Змійовик	$\text{Mg}_3(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5$	26,3

Гірські породи, що складаються з магнезиту використовуються лише у виробництві вогнетривів (до 90% світового видобутку

магнезиту), значно рідше в отриманні магнезіальних в'язучих речовин і теплоізоляційних матеріалів.

Теоретично чистий магнезит повинен містити 47,82% MgO і 52,18% CO₂, але склад його різних родовищ (у перерахунку на оксиди) змінюється в межах: 41-47% MgO; 0,3-1,9% CaO; 0,4-1,9% Al₂O₃; 0,2-1,8% SiO₂.

Доломіт – теж відноситься до складу карбонатів, молекула його відповідає формулі подвійного карбонату магнію і кальцію. Утворюється осадженням з гідротермальних вод, а також дією на кальцит розчинів сульфатного й хлоридного магнію. Колір має білий з жовтуватим або зеленкуватим відтінком. Теоретично співвідношення MgO:CaO за масою в доломіті дорівнює 1:1,39. А в гірських породах доломіт різних родовищ утримує 19-22% MgO; 28-32% CaO; 0,2-2,8% Al₂O₃; 0,1-4,7% SiO₂.

Карналіт – мінерал, що відповідає складу шестиводній подвійній солі хлористого магнію і хлористого калію MgCl₂·KCl·6H₂O. У природі залягає покладами в суміші різних мінералів, до числа яких зазвичай входять *галіт* NaCl, *ангідрит* CaSO₄ і *сильвін* KCl. Карналіт дуже гігроскопічний, колір має від інтенсивно червоно-бурого до світло-помаранчевого – жовтого. Теоретично, чистий мінерал повинен утримувати 34,5% MgCl₂, 26,7% KCl і 38,8% H₂O, але карналіт промислових пластів великих родовищ (Західна Україна) має в середньому наступний склад: 24% MgCl₂, 19,3% KCl, 24,4% NaCl і 29,9% H₂O, нерозчинний залишок складає приблизно 2,4%. Другі родовища калійно-магнієвих солей мають ще сульфати калію і магнію.

Природні розчини магнієвих солей. Самим розповсюдженим джерелом розчинних солей магнію є морська вода. У 1 м^3 морської води утримується більше 5 кг хлоридів й сульфатів магнію.

Вода соляних озер має більш концентровані розчини солей, в тому числі також і магнієвих ніж морська вода. Число соляних озер в Україні обчислюється сотнями, але є особливі. Так у Криму знаходяться Перекопське, Сакське і Сасик-Сивашське соляні озера. Вміст MgCl_2 в ропі більшості Перекопських озер складає 10-25%. Практично невичерпним джерелом магнієвих солей, за даними академіка П.П. Будникова, є затока Сиваша Азовського моря. У воді Сивашської затоки в наш час міститься біля 36 млн. т. сульфатних і хлоридних солей магнію.

2.4 Використання природних мінералів магнію

Природні мінерали магнію, його сполуки знаходять широке використання в різних галузях виробництва. Хлорид і карбонат магнію використовують у магнієвій промисловості в якості вихідної сировини.

Оксид магнію MgO використовують як наповнювач у гумових сумішах, для очистки нафтопродуктів, для отримання магнезійного цементу і у виробництві магнезійної вогнетривкої цегли.

При нагріві розчину гідрокарбонату магнію до $45\text{-}50^\circ\text{C}$ утворюється основний карбонат магнію $3\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, малорозчинний у воді. Ця речовина відома під назвою "біла магнезія" і використовується в якості наповнювача гумових виробів, в медицині, для отримання високоякісних теплоізоляційних матеріалів.

Азбест $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – природний силікат магнію використовують для виготовлення теплоізоляційних, кислотостійких й вогнетривких тканин.

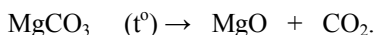
Тальк $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (теж силікат магнію) з його високою термостійкістю придатний для виготовлення керамічних виробів, електричних ізоляторів, талькової цегли і багато іншого. Переробка і використання в модулі 4.

Більшість магнійвмісних мінералів, що видобуваються, йде на виготовлення штучних будівельних матеріалів – *магнезійних в'язучих та вогнетривів*.

2.4.1 Магнезійні в'язучі

Магнезійні в'язучі – тонкомелені порошки, продукти помірною випалу магнезитів або доломітів, що містять оксид магнію і твердіють при змішуванні з водними розчинами деяких солей, головним чином хлористого і сульфатного магнію. Існує два види магнезійних в'язучих: *магнезит каустичний і доломіт каустичний*.

Магнезит каустичний – гігроскопічна маса оксиду магнію MgO , стара назва ”палена магнезія“, повітрянов'язуче на основі магнію, що активно поглинає воду й оксид вуглецю з повітря, легко утворюючи карбонати. Властивості магнезиту залежать від температури випалу. Розкладатись карбонат магнію починає при температурі 400°C , основний об'єм випалу проходить при $600\text{-}650^\circ\text{C}$. У виробництві для вичерпного розкладу магнезиту випал породи ведуть навіть при $900\text{-}1000^\circ\text{C}$:



За більш високих температур випалу хімічна активність оксиду магнію як в'язучого падає. При 1500-1600°C отримують спечений *металургійний магнезит*, який використовують як вогнетривкий матеріал, або як складову магнезіальних в'язучих речовин.

При замішуванні лише з водою каустичний магнезит підлягає гідратації дуже повільно, тому для прискорення твердіння і збільшення міцності магнезіального бетону замішування ведуть не водою, а водними розчинами магнезіальних солей – сульфату або краще хлориду магнію. При замішуванні оксиду магнію з 30%-м (за масою) розчином $MgCl_2$ починається твердіння системи $MgO - MgCl_2 - H_2O$ гідратацією утворюється $Mg(OH)_2$ і гель оксид хлориду-магнію, складу: $3MgO \cdot MgCl_2 \cdot 6-8H_2O$. Утворюється так званий «магнезіальний цемент» – цемент Сореля, ця суміш через деякий час твердіння перетворюється в щільну білу масу, що легко полірується. Твердіння пояснюється тим, що лужна сіль гідроксид-хлорид магнію, початково утворена за рівнянням: $MgO + MgCl_2 + H_2O \rightarrow 2MgCl(OH)$, далі полімеризується в зигзагоподібний ланцюг типу: $-Mg-O-Mg-O-Mg-O-Mg-$, на кінцях якого знаходяться атоми хлору або гідроксильних груп.

Магнезіальні в'язучі речовини дають швидкотверднучі, високоміцні композиції, терміни тужавіння яких у межах 2-3 годин.

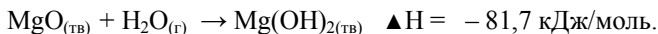
Вихідна маса при твердінні виділяє велику кількість тепла, тому її застосування у великих виробках утруднене. Магнезіальні в'язучі відзначаються великою міцністю, що часто перевищує міцність цементу високих марок. Широкого використання такі в'язучі і будівельні матеріали на їх основі мають, дякуючи високим механічним властивостям. Ці в'язучі, на відміну від портландцементу, добре

поєднуються з деревними наповнювачами. Тому суміш в'язучого з деревною тріскою (фіброліт), або з тирсою (ксилоліт), в перекладі з грецької «деревний камінь» – композиція магнезійного в'язучого і тонкодисперсної деревини, найбільш відомий магнезійний будівельний матеріал. Основне використання матеріалу – тепло і звукоізоляція, використовують його для виготовлення підлоги, різних плит, штучного мармуру. Така суміш добре зчіплюється і взаємодіє також з органічними наповнювачами, фарбниками й інше. Для захисту від води поверхню підлоги покривають розчином воску і скипидару.

Широко використовують магнезійні в'язучі також у вогнетривких виробках.

Доломіт каустичний отримують випалом природного доломіту при температурі, яка вище температури розкладу $MgCO_3$, але нижче температури повного розкладу $CaCO_3$. Таким чином, випал доломіту виконується в дві стадії; на першій – проходить незворотна реакція розпаду молекул доломіту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ на $MgCO_3$ і $CaCO_3$, далі – швидкий розклад більшої частини $MgCO_3$ на MgO і CO_2 . Температура основної декарбонізації близько $640^\circ C$. Невелика кількість $MgCO_3$ залишається у твердому розчині з $CaCO_3$. Друга стадія випалу – вже за температури $720^\circ C$ до повного розкладу $MgCO_3$ і частково $n(CaCO_3)$:
 $MgCO_3 + nCaCO_3 (t^\circ) \rightarrow MgO + nCaO + (n + 1)CO_2$. Кінцевий продукт – в більшості механічна суміш оксиду магнію і карбонату кальцію з домішкою $nCaO$.

Гашення випаленого доломіту здійснюється для диспергування на дрібні частки щільного продукту випалу і приготування будівельного розчину:



Міцність виробів з каустичного доломіту значно нижча виробів з каустичного магнезиту, це можливо тому, що домішка CaCO_3 у виробі в сутності виявляється баластом, активною часткою продукту випалу каустичного доломіту є тільки MgO .

Магнезіальні в'язучі матеріали на основі каустичного доломіту раніше користувались великою популярністю. Зараз же широко застосовують різні синтетичні матеріали, що більш вигідніше і зручніше для індустріального будівництва. А з цих в'язучих інколи виготовляють деякі теплоізоляційні матеріали.

2.4.2 Високомагнезіальні (периклазові) вогнетриви

Серед високовогнетривких матеріалів саме магнезіальні виробы займають перше місце завдяки надто високій температурі плавлення (понад 2500°C) й другим позитивним якостям, притаманним тільки магнезиту – стійкість при високій температурі проти впливу розплавленого металу, оксидів заліза, основних шлаків.

Вогнетривкими прийнято називати матеріали, тривала експлуатація яких можлива при досить високих температурах. Забезпечується вогнетривкість за рахунок високої температури плавлення цих матеріалів, великій термічній, механічній і хімічній стійкості та малій теплопровідності. Розрізняють кислотні вогнетриви (на основі SiO_2), напівкислі (на основі глини і піску), лужні (магнезитові й доломітові), а також нейтральні (хромітові й вуглецеві).

У загальному вигляді температура плавлення хімічних елементів пов'язана зі стабільною конфігурацією валентних електронів їх атомів. Тобто, чим стабільніше розташовані електрони в атомі,

забезпечена їх відокремленість, тим вища температура плавлення елементу. Наприклад, відомо, що температура плавлення оксиду магнію 2800°C – вища, чим оксиду кальцію – 2572°C . Для присутнього в оксидах атому Оксигену (електронна конфігурація $2\text{S}^2 2\text{P}^4$) характерна велика електровід'ємність – тенденція до захвату електронів для забудови електронної конфігурації до $2\text{S}^2 2\text{P}^6$. У Кальцію (знаходиться він в 4 періоді – електронна забудова 4S^2) вірогідність переходу його валентних електронів до Оксигену утруднена внаслідок попереднього переміщення в збудженому стані електронів на d-підрівень. Для Магнію (знаходиться в 3 періоді – електронна забудова 3S^2) перехід валентних електронів до Оксигену значно полегшений у зв'язку з малою вірогідністю попереднього утворення SP конфігурації. У результаті Магній має значно більшу вірогідність утворення стабільної електронної конфігурації з Оксигеном в оксиді магнію і, як наслідок, досягає більш високої температури плавлення MgO.

У технологічній схемі виробництва вогнетривів природний магнезит спочатку гріють до $600\text{-}650^{\circ}\text{C}$, що веде до його розкладу за реакцією: $\text{MgCO}_3 (t^{\circ}) \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2$. Утворений аморфний оксид магнію придатний лише для виробництва магнезійних в'язучих тому, що він більше схильний до гідратації. А вже при подальшому нагріванні маси в режимі $900\text{-}1600^{\circ}\text{C}$ відбувається перехід MgO з аморфного в кристалічний стан, який називається периклазом. Периклаз практично не реагує з водою. Перехід маси MgO від аморфного стану до периклазу супроводжується усадкою, ущільненням і спіканням.

Вогнетривкою основою магнезитових виробів являється тільки оксид магнію у формі *периклазу* і вмісту MgO не менше 88%. Виготовляють периклазові вироби із природних магнезитів, які складаються в основному з карбонату магнію або бруситів Mg(OH)₂. Із домішків, що супроводжують природні магнезити особливо шкідливими для виробництва вогнетривів виявляються велика кількість доломіту і *діабаз* (титанвмісна порода змінного складу, вогнетривкістю 1180°C). Незначна присутність доломіту – 6-12% позитивно впливає на ріст зерен периклазу, більша кількість – гальмує ріст кристалів. Крім того, більша присутність доломіту обумовлює розвиток у магнезійній масі реакції гідратації оксиду кальцію, яка йде збільшуючи об'єм маси в 2 рази, ускладнюючи якісне виробництво вогнетривких виробів.

Силікати будь-якого складу утруднюють спікання периклазу, тому за суттю також виявляються баластом у магнезитових вогнетривах. Таким чином, підвищення вмісту оксиду магнію і зниження частки оксидів заліза, кремнію, а особливо оксиду кальцію, в магнезитових виробках покращує їх властивість.

Для відділення великої кількості домішків видобутий магнезит піддають збагаченню на рудорозбірних стрічках і флотацією у важких суспензіях феросиліцію.

Магнезитові вогнетриви зазвичай виробляють за наступною технологією:

- природний магнезит роздрібнюють і піддають обпалу, отримуючи периклаз;

- після обпалу готують шихту, зернистість якої не повинна бути більше 2мм. Більше 1мм – не вище 8%, менше 0,06мм – на рівні 22-26%, тобто головна (70%) фракція зерна 0,1-1мм;
- далі мелену шихту змочують водою до вологості 2-3% і витримують в ”ямі вилежування“ 40-60 годин, при цьому частина MgO все ж реагує з водою, утворюючи сполуку Mg(OH)₂;
- частково утворений колоїдний гідроксид магнію надає формувальній масі деяку в’язкість і пластичність, а для кращого формування виробу (сирцю) вилежану масу додатково розбавляють розчином сульфїтно-спиртової барди, доводячи вологість маси до 3-5%;
- вироби формують на гідравлічних пресах, використовуючи двоступеневий тиск, спочатку – 50 атмосфер, а потім – 300, тривалість витримки з максимальним тиском 1,5-5 секунд;
- сирець після пресування висушують у тунельних сушарках, обдуваючи повітрям при температурі 105-125°C протягом 1-1,5 діб;
- магнезитові вироби випалюють у газокамерних тунельних печах до кінцевої температури 1580-1650°C, тривалість повільного розігріву не менше 28 годин, тривалість випалу 10-24 годин.

Отримані таким чином вироби характеризуються високою вогнетривкістю (більше 2000°C), високою температурою початку деформації під навантаженням 1550-1600°C, але низькою термостійкістю (всього до 10 теплостійкості). Для підвищення термостійкості у магнезитових виробках частково змінюють в’язуче, формуючи *шипнел* MgO · Al₂O₃, для отримання якого в шихту

додають глинозем (5-12%). Термостійкість отриманого таким чином вогнетриву сягає 100 теплостмін.

Більш термостійкі вироби отримують з суміші периклазового порошку і хромітової руди, особливо із вмістом її до 20-30%. Такі вогнетриви широко застосовують в склепінних сталеплавильних печей.

2.4.3 Доломітові (магнезійно-вапняні) вогнетриви

Основною сировиною для отримання вогнетривів цього виду слугує природний мінерал доломіт $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, у котрім присутні домішки MgO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 і деякі інші. Загальна кількість домішок сягає 5%. Присутність у доломіті вільних MgO і CaO підвищує його вогнетривкість. Але вільне вапно, навіть після обпалу при температурі $2000^\circ C$ схильне до гідратації, що у вологому середовищі призводить до збільшення об'єму і руйнуванню виробів. Тому в доломітових вогнетривах надлишок CaO намагаються зв'язати у дво- або трикальцієвий силікат, тому, що ці з'єднання не взаємодіють з водою і характеризуються постійною місткістю. Доломітові вогнетриви мають термічну стійкість близько $1770^\circ C$ з вираженою основною властивістю, тому добре протидіють лужним шлакам.

При виробництві доломітових вогнетривів використовують шихту, яка містить доломіт або суміш доломіту і магнезиту з оксидом силіцію. Підготовлена шихта піддається обпалу, внаслідок якого в ній утворюється дво- і трикальцієві силікати. Далі шихту подрібнюють, додають для повного зв'язування CaO кремнеземистий мінералізатор і в'язучу речовину – фосфорний ангідрид. Зі складеної шихти пресують вироби, а потім висушують при $100-180^\circ C$ протягом 10-15 годин. Для

випалу використовують тунельні печі, де температура сягає 1450-1580°C, за цієї температури витримка продовжується до 6 діб.

2.4.4 Форстеритові (магнезіально-силікатні) вогнетриви

Вогнетриви цього типу мають назву від основного їх складового мінералу – форстериту $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$. Крім того, в їх склад входить до 15% магнезіофериту $\text{MgO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ і, звичайно вільний MgO – 35-55%.

Сировиною для виробництва форстеритових виробів використовують розповсюджені в природі силікати магнію: олівініти, дуніти, серпентини і тальк. Олівініти, в яких відсутні гідросилікати, можуть бути використані без попереднього обпалу. Решту мінералів потрібно обпалювати, щоб зруйнувати гідросилікати – без цього неможливо зробити міцні і стійкі вогнетриви.

Форстеритові вироби бувають обпалені і необпалені. Технології їх отримання близькі. Після попереднього обпалу дуніту при 1450°C його подрібнюють і готують шихту, в яку також входить роздрібнений олівін, каустичний або доломітовий магнезит (10-25%), розчин хлористого магнію і органічний клей – патока або сульфітно-спиртова барда. Такі домішки підвищують пластичність маси і забезпечують добру властивість сирцю. (Сульфітно-спиртову барду отримують з сульфітних лугів, що утворились при сульфітному варінні в процесі виробництва паперу, сульфітна кислота зв'язується з лігніном деревини).

Приготовлену формуючу масу пресують, що сприяє механічній міцності і підвищенню температури початку деформації виробів. Сирець (заготівку) сушать за тими ж параметрами, як і при виробництві магнезитових виробів. Висушений сирець піддають обпалу при 1600-1700°C, при цьому у виробках перекристалізовується форстерит, утворюючи зростки.

Якісні форстеритові вироби володіють достатньо високою вогнетривкістю (1800-1900°C), а також добре витримують вплив залізистих шлаків, значно гірше – вапняні шлаки.

Форстеритові вогнетриви використовують для кладки склепінь дугових печей. Ними замінюють значно дорожчі магнезитові вогнетриви, особливо в печах де є залізисті шлаки.

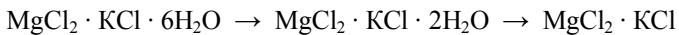
2.5 Виробництво металічного Магнію

В основі електролітичного способу отримання Магнію закладене електрохімічне його відділення з розплавленого хлориду. Цей спосіб виробництва Магнію складний і шкідливий – в процесі електролізу утворюється і відділяється газоподібний хлор. Звичайно відпрацьовані другі методики отримання Магнію, наприклад, термічним способом відновлення його оксиду силіцієм, вуглецем чи іншими придатними відновниками. Але кожний із методів має свої чисельні недоліки, вади. Тому електрохімічний спосіб отримання Магнію з хлориду магнію залишається в наш час головним у магнієвій промисловості всього світу.

2.5.1 Методи підготовки сировини

Загальна технологія електрохімічного отримання металічного Магнію зазвичай здійснюється в три стадії: виробництво чистого зневодненого хлориду магнію $MgCl_2$, електроліз розплавленого хлориду і рафінування металічного Магнію. Для виробництва магнію використовують мінерали: карналіт, бішофіт, магнезит і доломіт (див. табл. мінералів магнію 3.1). З кожного з цих мінералів першочергово отримують $MgCl_2$, готуючи їх до електролізу, звичайно за різними технологіями. Так, обробка природного карналіту передбачає його

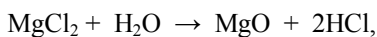
збагачення перекристалізацією з водного розчину (відділення частки KCl і нерозчинних домішок) і зневоднення отриманого вже штучного карналіту за схемою:



Методика ця можлива лише повільним ступінчастим нагріванням кристалогідрату в трубчатих обертових печах зі 120°C (на початку печі) і до 500-560°C на розвантажному кінці печі. За такою технологією ступінь зневоднення складає більше 97%. Повне зневоднення карналіту досягається його розплавленням і хлоруванням анодним газом магнієвих електролізерів, що утримує 65-75% Cl₂. У хлораторі суміщені процеси розплавлення, зневоднення, хлорування присутнього до 4% в масі MgO і відстій твердих домішок. Хлорування відбувається в присутності нафтового коксу або вуглецю: $\text{MgO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \leftrightarrow \text{MgCl}_2 + \text{CO}$. Після хлорування в розплаві практично не залишається води, а вміст MgO знижується до 0,3-0,6%. У міксері безводний розплав MgCl₂ відстоюється, MgO і другі домішки осаджуються на дно, а надлишок нафтового коксу зринає на поверхню розплаву.

Зневоднення карналіту менш складне порівняно зі зневодненням бішофіту. У промисловості безводний MgCl₂ отримують з бішофіту за схемою: $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgCl}_2$.

Зневоднений бішофіт дуже активно підпадає гідролізу:



тому остаточне зневоднення його ведуть в атмосфері пари HCl, що запобігає гідролізу.

Продуктами електролізу виявляються магній і хлор. Хлор найбільш раціонально утилізувати тоді, коли MgCl₂ отримують

шляхом хлорування оксиду магнію. Якщо переробляють тільки бішофіт і карналіт, то утилізація хлору, що утворюється, утруднена. У цьому випадку потрібен сторонній споживач хлору. Найбільш ефективним споживачем газоподібного хлору є титанове виробництво. Така кооперація посилюється технологічною потребою титанового виробництва ще й у магнію. Магній є відновником тетрахлориду титану в технології отримання металічного Титану :

$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$. Саме цим і пояснюється існування титано - магнієвих комбінатів. За відсутності титанового виробництва найбільш доцільно отримувати магній, використовуючи суміш магнезиту і бішофіту в співвідношеннях, які забезпечують повну компенсацію витрат хлору в технологічному процесі.

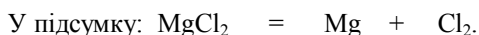
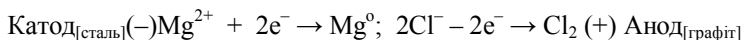
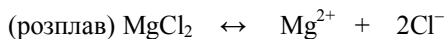
2.5.2 Електролітичне отримання металічного Магнію

Електролітичне отримання Магнію виконується в електролізері, який зсередини футерований шамотовою цеглою. Анодом слугують графітові пластинки, катодом – сталеві пластинки. У верхній частині електролізера встановлені діафрагми, що виключають можливість взаємодії хлору і магнію, які виділяються при електролізі.

Ванна електролізера заповнюється розтопленим електролітом наступного складу: 10% $MgCl_2$, 45% $CaCl_2$, 30% $NaCl$, 15% KCl і невеликих домішок NaF і CaF_2 . Така складна суміш електроліту необхідна для зниження його температури топлення, яка в процесі електролізу підтримується в межах 710-730°C. Для електролітичного розкладу хлористого магнію через електроліт пропускають електричний струм напругою 2,7-2,8В. Цієї напруги достатньо для розкладу саме $MgCl_2$ за температурою електроліту.

У наслідок електролітичного розкладу хлористого магнію утворюються іони хлору, котрі рухаються до аноду й після розряду бульбашки з молекул хлору виходять з електроліту. Іони магнію рухаються до катоду й після розряду виділяються на поверхні, утворюючи краплини рідкого розплаву магнію. Магній має меншу від електроліту щільність і тому зринає на його поверхню в катодному просторі, звідки періодично (один раз на добу) відбирається за допомогою вакуумного ковша. Також періодично частину відпрацьованого електроліту видаляють, а замість нього заливають розплав $MgCl_2$ або карналіту.

Схема електролізу розплаву хлориду Магнію:



Отриманий чорновий магній вміщує 0,4% і більше домішок, тому його далі рафінують, перепплавляючи з флюсами ($MgCl_2$, $NaCl$, KCl , $BaCl_2$, CaF_2). У процесі плавки домішки переходять в шлак, а магній розливають на чушки. Чистота отриманого таким чином Магнію сягає 99,82-99,92%.

2.5.3 Використання металічного Магнію

Одною з перших можливостей корисного застосування металічного магнію було його використання в якості відновника. У 60-80-ті роки XIX сторіччя відновленням металічним магнієм розплавленого кріоліту $Na_3[AlF_6]$ отримували Алюміній на першому німецькому алюмінієвому заводі. Пізніше почали використовувати здатність порошку або тонкої стрічки магнію легко спалахувати і

горіти сліпучо білим полум'ям. Така властивість магнію довго застосовувалась у фотографії для моментального знімання, а також в піротехніці і у військових цілях (виготовлення освітлювальних ракет). У злитках або виробках магній безпечний щодо вогню.

Більш важливим практичним застосуванням Магнію стало його використання в магнієтермії – термічне отримання других металів відновленням Магнієм з їх складових. Тобто спосіб магнієтермії став головним методом отримання Берилію, Ванадію, Титану, Гафнію, а також таких важко відновлювальних металів як Ніобій, Хром і Цирконій. Відновлює Магній навіть Карбон з його діоксиду:
$$2\text{Mg} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{MgO} + \text{C}.$$

Велика хімічна активність магнію до кисню дозволяє використовувати його як розкислювач у виробництві сталі і кольорового литва. Відновлює Магній вже згадуваний тетрахлорид титану TiCl_4 в технології отримання металічного титану. Використовується магнієвий порошок також у ракетній техніці як висококалорійне паливо.

На стійкості Магнію до Броду і Йоду базується його використання для виготовлення резервуарів для їх збереження. Крім того, стійкий він до бензину, гасу, мастила, жирів, завдяки цьому з нього роблять ємкості для збереження нафти і нафтопродуктів, бензобаки.

Все ж головна перевага металічного магнію – його легкість, це самий легкий з конструкційних металів (майже в 1,5 рази легший за алюміній). Але технічно чистий магній має малу механічну міцність і корозійну стійкість, проте, невелика кількість (1-5%) другого металу – Al, Zn, Mn, Li, Cd і інших значно покращують його механічні,

корозійні й другі властивості майже без збільшення питомої ваги. Алюміній і цинк поліпшують механічні властивості, Манган підвищує корозійну стійкість, інші домішки підвищують пластичність і теплостійкість сплаву. Магнієві сплави немагнітні, не дають іскри при терті й ударах. Ці і другі особливості магнію дозволили створити багато інших з іншими властивостями сплавів у тому числі такі славнозвісні як "Електрон" і "Мангалій". Подібного роду сплави знайшли широке використання, як при виготовленні різних побутових речей і апаратури, так і в авіа- й ракетобудівництві.

Можливості використання Магнію ще далеко не вичерпані, а якщо врахувати широке розповсюдження магнію в природі (2% від маси земної кори !), відносну простоту його виробництва і низку корисних властивостей цього металу, можна вважати, що подальший розвиток металургії Магнію буде визначатись його загальнотехнічним значенням.

Модульний контроль 2

Приклади розв'язування задач:

1. Яка молярність 2010мл вихідного розчину хлориду магнію після обробки якого надлишком сульфатної кислоти отримано 1000мл 20%-вого розчину хлоридної кислоти (густина 1,1г/см³)?

Розв'язання: $M_B(2HCl) = 73 \text{ г/моль}$, $M_B(MgCl_2) = 95,3 \text{ г/моль}$:

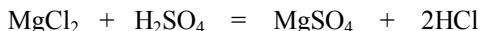
Реагують дві речовини – хлорид магнію з надлишком сульфатної кислоти, з цим утворилась хлоридна кислота, тому і визначаємо її масу, вихідні дані маємо.

– Визначаємо масу розчину: $1000\text{см}^3 \cdot 1,1\text{г/см}^3 = 1100\text{г}$ розчину HCl;

– Визначаємо масу HCl:

$$m_{(\text{HCl})} = \frac{C\% \cdot m \text{ розчину}}{100} = \frac{20 \cdot 1100}{100} = 220\text{г HCl}$$

За реакцією утворення MgSO_4 і HCl :



визначаємо масу витраченого хлориду магнію, при отриманні 220г HCl виходячи з пропорції:

Щоб отримати 73г HCl необхідно витратити 95,3г MgCl_2 , а щоб отримати 220г HCl необхідно витратити $m_{(\text{MgCl}_2)}$:

$$m_{(\text{MgCl}_2)} = \frac{220 \cdot 95,3}{73} = 287,2\text{г}$$

– Молярна концентрація вихідного розчину MgCl_2 складає:

$$C_{\text{M}(\text{MgCl}_2)} = \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M_{\text{B}} \cdot V}; \text{ де } m_{(\text{MgCl}_2)} - \text{маса хлориду магнію,}$$

$$M_{\text{B}} - \text{молярна маса } (\text{MgCl}_2) - 95,3 \text{ г/моль,}$$

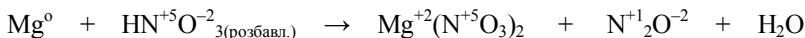
$$V - \text{об'єм розчину} - 2010\text{мл} .$$

$$C_{\text{M}(\text{MgCl}_2)} = \frac{m(\text{MgCl}_2)}{M_{\text{B}} \cdot V} = \frac{287,2}{95,3 \cdot 2,01} = 1,5\text{M}(\text{MgCl}_2).$$

2. Скласти рівняння окисно-відновної реакції за схемою:

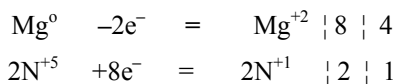


Р о з в' я з а н н я: Визначаємо ступені окиснення атомів елементів вихідних і кінцевих продуктів реакції:



Визначаємо елементи, які змінили ступінь окиснення до і після реакції, це магній, в якого за реакцією ступінь окиснення підвищується від 0 до +2 (магній окислюється), змінює ступінь

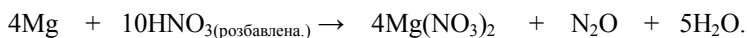
окиснення також нітроген нітратної кислоти (відновлюється) від +5 до +1. Складаємо схему електронного рівняння:



Оскільки в результаті реакції утворюється (оксид нітрогену I) N^{+1} , то в лівій частині рівняння повинно бути парне число іонів NO_3^{1-} . Для цього треба знайдені коефіцієнти подвоїти, що і було зроблено в наведеному електронному рівнянні.

Отриманий коефіцієнт окисника ставлять тільки біля молекул оксиду нітрогену I, тому що нітратна кислота витрачається також на утворення нітрату магнію. Знайдений коефіцієнт відновника ставиться в рівняння до і після реакції беззастережно.

Коефіцієнти для інших членів рівняння знаходять методом підбору. У результаті рівняння реакції має вигляд:



3. У 7л річкової води 1,1г гідрокарбонату магнію, 1г сульфату кальцію, 0,8г сульфату натрію і 2,125г гідрокарбонату кальцію. Вирахувати загальну жорсткість води.

Р о з в' я з а н н я: Загальна жорсткість природної води визначається, як сума жорсткостей, що надають воді присутні в ній різні солі тільки кальцію і магнію. Тому присутня у воді сіль сульфату натрію на загальну жорсткість води не впливає і з розрахунків виключається.

де, m_e – молярна маса еквіваленту солі,

$$\mathbf{Ж} = \frac{m(\text{соли} / \text{мг})}{m_e \cdot V_{\text{л}}}; \quad V - \text{Об'єм води л,} \quad \mathbf{Ж} - \text{жорсткість води.}$$

$$Ж = \frac{1100 \text{ мг } Mg(HCO_3)_2}{73,15 \cdot 7 \text{ л}} + \frac{1000 \text{ мг } CaSO_4}{68 \cdot 7 \text{ л}} = \frac{2125 \text{ мг } Ca(HCO_3)_2}{81 \cdot 7 \text{ л}} =$$

Відповідь: Жорсткість річкової води складає 8,0 мг-екв/л.

4. Вирахувати необхідну кількість природного мінералу карналіту $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ з вологістю 3,9%, щоб отримати 100т металічного магнію. Втрати Mg за всіма хімічними та електрохімічними процесами складають 30%.

Розв'язання: $M_B(KCl) = 74,6 \text{ г/моль}$,

$M_B(MgCl_2) = 95,3 \text{ г/моль}$, $M_B(H_2O) = 18 \text{ г/моль}$.

– Визначаємо масу магнію який повинен бути в природному карналіті з урахуванням його втрат за хімічними і електрохімічними процесами: 70% це та кількість магнію, що повинна дійти до складу (100т), а вихідна маса Mg складас:

70% --- 100т

100% --- вихідна $m_{(Mg)}$; Вихідна $m_{(Mg)} = \frac{100 \cdot 100}{70} = 142,857 \text{ т}$

Частка магнію в карналіті $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ – 8,744%, а тому легко знайти необхідну масу сухого карналіту і, зважаючи на вологість 3,9%, – природного.

8,744% --- відповідає 142,857т Mg,

а 100% --- карналіту $m_{(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O)}$

$m_{(MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O)} = \frac{100 \cdot 142,857}{8,744} = 1633,77 \text{ т}$,

а з урахуванням вологості: $\frac{163,77}{0,961} = 1700 \text{ т}$.

[Відповідь: для отримання 100т Mg необхідно – 1700т карналіту].

Завдання для поточного письмового тестування:

Завдання 1: а – Які магнезіальні в'язучі знайшли найбільше використання, які умови їх отримання?

б – Мінерал Зміювик утримує 93,4% $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$, яка кількість цього мінералу утримує 150г магнію?
[Відповідь:610г].

Завдання 2: а – Умови твердіння магнезіального цементу Сореля?

б – Яка кількість гідроксиду магнію випаде в осад, внаслідок реакції 200г 15%-вого розчину сульфату магнію зі 155,3мл 11,5%-вого розчину гідроксиду натрію (густина 1,12г/см³)?
[Відповідь:14,5г].

Завдання 3: а – З чого і як отримують металічний магній в наш час? Рівняння реакцій.

б – Відновленням чистого оксиду магнію карбідом кальцію CaC, отримано 200г металічного магнію. Вирахувати необхідну кількість MgO, якщо втрати за реакцією складають 26,29%.
[Відповідь:450г].

Завдання 4: а – Які фізичні і хімічні властивості металічного магнію?

б – Яка кількість металічного хрому може утворитись при зануренні в 300мл 1Н розчину CrCl₃ магнезійної пластинки?
[Відповідь: 5,2г].

Завдання 5: а – Складові магнезіального цементу? Хімізм процесу його твердіння.

б – Яка частина (в %) Магнію в мінералах: магнезит, доломіт, карналіт? Мінерали містять до 3% домішок. [Відповідь: 27,96%, 12,79%, 8,48%].

Завдання 6: а – Отримання і формування магнезіального в'язучого?

б – У 1л морської води, якщо не зважати на солі, які перебувають в ній у дуже незначній кількості, в середньому міститься, г: хлористий натрій – 27,2; хлористий магній – 3,4; сульфат магнію – 2,3; сульфат кальцію – 1,3; хлористий кальцій – 0,6. Вирахувати відсоткову частину Магнію в солях морської води. [Відповідь: 3,8%].

Завдання 7: а – Отримання каустичного доломіту? Хімізм його карбонізації й твердіння.

б – Вирахувати кількість мінералу магнезит, з вологістю 7,1%, щоб отримати 12т каустичного магнезиту, [Відповідь: 27т].

Завдання 8: а – Яка властивість магнезіальних в'язучих? Чим різняться магнезити каустичний і доломітовий.

б – Відомо, що для тужавіння магнезіального цементу витрати хлориду магнію складають 1 моль на 3 молі оксиду магнію. Вирахувати необхідний об'єм 30%-вого розчину $MgCl_2$ (густина $1,125\text{г/см}^3$) на 30т MgO . [Відповідь: 70000л].

Завдання 9: а – Яким чином будова молекули MgO впливає на його термостійкість?

б – Яку кількість магнезиту, що має 3,45% домішка необхідно для отримання 30т MgO? [Відповідь: 65т].

Завдання 10: а – Як виконати такі перетворення:



б – Вирахувати необхідну кількість води для погашення продукту помірною випалу доломіту – механічної суміші оксиду магнію і карбонату кальцію, отриманої з 51,2кг доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. [Відповідь: 5л].

Завдання 11: а – Чому присутність MgO в каустичному доломіті впливає на міцність виробів?

б – Скільки знадобилось доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$, а також утворилось оксиду магнію, якщо за реакцією термічного розкладу (до 700°C) виділилось 250,1л оксиду вуглецю? [Відповідь: 2058г, 450г].

Завдання 12: а – Як протікає твердіння в'язучих виробів, що утримують магній?

б – Для більшої термостійкості у виробі з периклазового порошку додають 25% хромітової руди. Вирахувати мольне співвідношення MgO:Cr₂O₃ в суміші. [Відповідь: 11,3:1].

Завдання 13: а – Написати головні особливості всіх відомих Вам повітряних в'язучих, процеси їх тужавіння?

б – Взірець доломітової породи має склад, що виражається формулою $2\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{CaCO}_3$. Вирахувати відсотковий вміст оксиду вуглецю IV у взірці. [Відповідь: 47%].

Завдання 14: а – Магнезійний цемент. Написати рівняння отримання і твердіння цього цементу. Які характерні його властивості?

б – Яку кількість магнезиту необхідно щоб приготувати 1894кг гелю оксид хлориду магнію складу: $3\text{MgO} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ для утворення магнезійного цементу? [Відповідь: 1400кг].

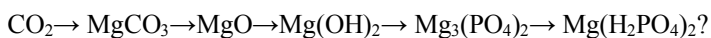
Завдання 15: а – Чому не можна гасити горіння порошку металічного магнію водою? Відповідь обґрунтувати відповідними рівняннями реакцій.

б – 270г магнезиту прожарили в лабораторних умовах і отримали 123,9г оксиду магнію. Який відсоток карбонату магнію утримується в магнезиті? [Відповідь: 96%].

Завдання 16: а – Скласти рівняння реакцій гідроксиду магнію з сульфатною кислотою, внаслідок яких утворюються середня, кисла та основна сіль?

б – Яку кількість оксиду магнію можна отримати випалюючи 7000кг магнезиту, в якому є домішка – 2,45% доломіту $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$. [Відповідь: 3300кг].

Завдання 17: а – Як виконати такі перетворення:



б – Яка кількість елементу магній в 316кг лужної солі магнезіального бетону – $MgCl(OH)$? [Відповідь: 100кг].

Завдання 18: а – Які матеріали прийнято називати вогнетривами, за рахунок чого це досягається? Як отримують периклази.

б – Чому дорівнює жорсткість води 0,0015М розчину $MgCl_2$? [Відповідь: 3мг-екв/л].

Завдання 19: а – Які повітряні в'язучі на основі магнію знаєте? Хімізм їх твердіння.

б – Яку кількість 30%-го розчину $MgCl_2$ треба додати до 1500мл 0,2Н розчину $AgNO_3$ для повного осадження іону Ag^+ його сіллю $AgCl$? [Відповідь: 170г].

Завдання 20: а – Які фактори впливають на хімічну активність металічного магнію?

б–Яку кількість каустичного доломіту можна отримати, витративши на погашення продукту випалу природного доломіту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$ – механічної суміші оксиду магнію і карбонату кальцію, 20 літрів води? [Відповідь: 175,89кг].

Завдання 21: а – В якій галузі промисловості найбільше використовуються природні мінерали магнію? Хімізми цього використання.

б –Для підвищення термостійкості магнезитових виробів до периклазу (MgO) додають 10% глинозему Al_2O_3 . Вирахувати мольне співвідношення оксидів $MgO:Al_2O_3$. [Відповідь: 22,8:1].

Завдання 22: а – Будова електролізера для отримання металічного магнію. Яка вихідна суміш сировини для цього використовується.?

б – Який відсоток елементу Магній у форстеритовому вогнетриві складу: 50% магнезиту каустичного MgO , 35% форстериту $2MgO \cdot SiO_2$ і 15% магнезіофериту $MgO \cdot Fe_2O_3$? [Відповідь:55,5%].

Завдання 23: а – За яких умов і які процеси протікають при електролітичному отриманні металічного магнію?

б – Яку кількість карналіту $MgCl_2 \cdot KCl \cdot 6H_2O$ необхідно щоб отримати 25т штучного карналіту $MgCl_2 \cdot KCl$? Вихідна сировина має 2,6% домішка. [Відповідь: 42т].

Завдання 24: а – Які повітряні в'язучі на основі магнію знаєте? Умови протікання процесів тужавіння і твердіння у виробках з них.

б – Яка кількість безводного хлориду магнію може бути отримана з 200г бішофіту – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$? Вихідна сировина має 1,81% домішка. [Відповідь: 92г].

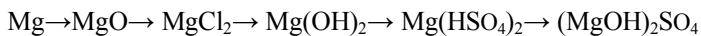
Завдання 25: а – Які речовини називаються неорганічними в'язучими матеріалами? Що відомо про їх отримання і використання.

б – Яку кількість електроліту складу: 10% $MgCl_2$, 45% $CaCl_2$, 30% $NaCl$ і 15% KCl необхідно переробити, щоб отримати 100т металічного магнію? [Відповідь: 1900т].

Завдання 26: а – Що таке магнезіальний цемент і для чого він використовується ?

б – Яку кількість кристалогідрату хлориду магнію – $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ і води треба для приготування 1500кг 30%-вого розчину солі? [Відповідь: 960,5кг, 539,5кг].

Завдання 27: а – Виконати перетворення:



б – Через деякий час маса зануреної в 150г хлоридної кислоти (HCl) магнієвої пластинки зменшилась на 4г, і реакція закінчилась. Вирахувати концентрацію (%) вихідного розчину кислоти. [Відповідь: 8%].

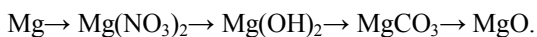
Завдання 28: а – Особливості електронної будови молекул CaO та MgO , як використовують цю особливість в отриманні в'язучих?

б – Скільки утвориться ”паленої магнезії“ – MgO за випалом 1069,1кг суміші, що складається на 96% магнезиту $MgCO_3$ і 4% доломіту $MgCO_3 \cdot CaCO_3$? [Відповідь: 500кг].

Завдання 29: а – Каустичний доломіт, з чого його отримують та процес його тужавіння і твердіння?

б – Вода об'ємом 200л має жорсткість 12 мг-екв/л. Вирахувати масу солей гідрокарбонатів магнію $Mg(HCO_3)_2$ і кальцію $Ca(HCO_3)_2$, що на 40% і 60% відповідно утворюють цю жорсткість. [Відповідь: 70,22г, 116,64г].

Завдання 30: а – Виконати перетворення:



б – Мінерал магнезит утримує 99,6% $MgCO_3$, скільки необхідно цього мінералу щоб отримати 200кг "паленої магнезії" – MgO ? [Відповідь: 420кг].

Модуль 3 АЛЮМІНІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

3.1 Елемент Алюміній та методи його отримання.

Елемент Алюміній самий розповсюджений метал у земній корі, більше 8% – третій за масою елемент що міститься в літосфері Землі.

Будова зовнішньої електронної оболонки елемента..... $3S^2, 3P^1$

Густина, г/см³.....2,7

Температура топлення, °С.....660

Температура кипіння, °С.....біля 2500

Ступінь окиснення..... +3

Від визначення Алюмінію в сполуках до відкриття технологічного способу його отримання знадобилось біля 200 років. Цьому передували наукові відкриття європейських дослідників – Парацельса, Гемфрі Деві, Роберта Бунзена, Ганса Ерстеда, Сен-Клер Девіля. Все ж перші у світі грами вже чистого Алюмінію відновленням хлориду алюмінію металічним натрієм отримав у 1827 році Фрідріх Вьолер: $AlCl_3 + 3Na = 3NaCl + Al$.

Методики, вихідна сировина пропонувались різні, але вже на першому алюмінієвому заводі в Німеччині на той час більш технологічно алюміній виділяли відновленням магнієм розплавленого кріоліту: $2Na_3[AlF_6] + 3Mg = 6NaF + 3MgF_2 + 2Al$.

Висока вартість алюмінію, що отримували хімічними методами в 50-80 роки XIX століття, дозволяла використовувати його лише, як дорогоцінний метал для виготовлення ювелірних виробів і дорого коштуючих предметів. Тобто, то були своєрідні часи у виробництві алюмінію, коли алюмінієвий посуд являв собою лише привілею королів. Розробка електролітичного способу виробництва Алюмінію у

1886 р незалежно американцем Чарльз Холлом і французом Поль Еру різко збільшила масштаби його виробництва, тим самим знизивши його вартість. Перший завод з методикою електролітичного отримання алюмінію почав працювати в Швейцарії в 1888 році.

У наш час алюміній отримують, або відновленням хлориду алюмінію $AlCl_3$, як лабораторний метод, або промисловим способом – електролізом розплаву суміші мінералів: Al_2O_3 , $3NaF \cdot AlF_3$, CaF_2 .

Зараз важливе місце в загальному балансі виробництва алюмінію займає ще й вторинна сировина, на її частку припадає більше 20% від загального випуску цього металу.

Алюміній – легкий сріблясто-білий метал. З підвищенням ступеню чистоти знижується його щільність, але тим самим зростає його м'якість, пластичність, метал добре відливається, прокатується навіть до товщини фольги менше 0,01мм, витягується в тонкий дріт, легко утворює сплави. При 600°C алюміній стає крихким і його можна подрібнити до порошку. Добре проводить тепло і електричний струм, але в цьому поступається перед міддю, сріблом. Підвищена чистота алюмінію підвищує його температуру плавлення (99,2% – 657,8°C, 99,996% – 660,24°C), підвищує електро- і теплопровідність. Зростає також одна з самих визначних хімічних властивостей металу – його корозійна стійкість, що виділила алюміній майже єдиним матеріалом апаратури і тари для зберігання і транспортування нітратної кислоти і її похідних. Велику цінність для харчової промисловості становить стійкість рафінованого алюмінію до молочної, цитринової і других органічних кислот. Але в якості посуду для кухні алюміній не придатний – в нейтральному або слабо лужному середовищі, що можливо для води і їжі, утворюються і накопичуються іони алюмінію,

схильні в організмі людини замінювати іони кальцію. Кальцій, як відомо, є будівельним матеріалом кісток, а присутність алюмінію в структурі кісток підвищує їх крихкість.

3.2 Хімічні властивості Алюмінію

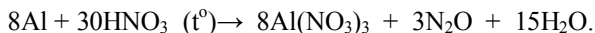
1. Метал Алюміній хімічно дуже активний – у ”витискувальному ряду“, ряду електрохімічних потенціалів металів він стоїть зразу за лужними і лужно-земельними металами, навіть отримання його у вільному стані, як і лужних металів утруднене, на повітрі миттєво покривається плівкою оксиду;

2. Обчищений від захисної плівки алюміній взаємодіє з водою, утворюючи як лужні метали водень і гідроксид, звичайно гідроксид алюмінію: $2\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$.

3. Алюміній не виявляє сильно виражених як металічних, так і неметалічних особливостей, тобто має амфотерну властивість, і в Періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва займає проміжне положення між металами і неметалами;

4. Розбавлені кислоти – хлоридна і сульфатна легко розчиняють Алюміній, особливо при нагріві: $2\text{Al} + 6\text{HCl} (\text{t}^\circ) \rightarrow 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$.
 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2 \uparrow$;

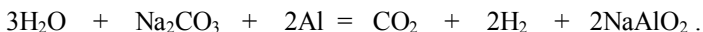
Нітратна розбавлена і концентрована пасивує поверхню і далі не реагує, але при нагріві алюміній розчиняється і в ній:



5. З дією на Al водних розчинів лугів шар оксиду розчиняється, утворюючи алюмінати: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaOH} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4]$, Алюміній, позбавлений захисної плівки, далі легко взаємодіє з водою:

$\text{Al} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2$. Сумарне рівняння розчинення Al у водному розчині лугу: $2\text{Al} + 2\text{NaOH} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + 3\text{H}_2$;

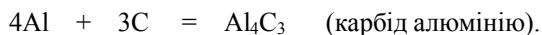
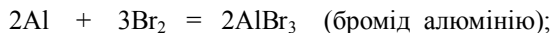
6. Алюміній розчиняється в розчинах солей, які гідролізуються і утворюють лужне середовище, наприклад, в розчині Na_2CO_3 :



7. Al легко відбирає кисень і галогени в оксидів і солей других, менш активних металів. Реакція супроводжується утворенням великої кількості тепла. Тому у металургії його використовують для отримання Sr, Ba, Li і деяких других металів методом алюмотермії, або для зварювання металів у польових умовах:

$8\text{Al} + 3\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 4\text{Al}_2\text{O}_3 + 9\text{Fe}$ $\Delta H = -3351$ кДж/моль.; Суміш еквівалентних кількостей порошку алюмінію і залізної окалини називають термітом.

8. Порошкоподібний алюміній легко взаємодіє з галогенами та й всіма неметалами, наприклад, на повітрі алюмінієва фольга згоряє сліпучім білим полум'ям: $4\text{Al} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3$ $\Delta H = -1676$ кДж/моль; або утворює:



9. За допомогою алюмінієвого порошку отримують легкі пористі бетони. Унаслідок взаємодії алюмінію з гашеним вапном – гідроксидом кальцію, в масі утворюється водень, який спінює бетон: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Al} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{H}_2\text{AlO}_3)_2 + 3\text{H}_2$. Після твердіння легкі бетонні блоки використовують в будівництві для кладки стін і як тепло- і звукоізоляційний матеріал.

3.3 Розповсюджені мінерали Алюмінію

У природі Алюміній ніколи не зустрічається у вільному, а тільки в зв'язаному стані, в основному у формі різних алюмосилікатів і оксиду. Відомо біля 250 мінералів, що містять Al, найбільш розповсюджені і важливіші з них є алюмосилікати (загальна формула, $x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), корунд Al_2O_3 , боксити (осадові породи, що втримують 30-52% Al_2O_3 , за суттю гідратований оксид алюмінію), кріоліт ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$, велике родовище якого виявилось лише в Гренландії) і оксид алюмінію у вигляді *глинозему* (стара назва) Al_2O_3 – дрібнокристалічної форми оксиду алюмінію в складі багатьох мінералів (глини, каоліни, польові шпати, пегматити і інше).

Велика кристалічна форма чистого оксиду алюмінію називається **корундом**. Завдяки незначним домішкам оксидів других металів деякі кристали корунду набувають забарвлення, а з тим і дорожочінність, (0,3% Cr_2O_3 надає корунду червоний колір – *рубін*, 0,2% Ti_2O_3 та Fe_2O_3 надають корунду синій колір – *сапфір* і інші), в наш час їх легко отримують штучно. Технічні сорти корунду, занадто твердого мінералу, теж знаходять широке використання – виготовляють наждачні крути, шліфувальні порошки.

Найважливішими для алюмінієвої промисловості рудами вважаються **боксити**, утримуючи Al у формі гідратованого оксиду алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($n = 1-3$) – мінерали *діаспор* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, *беміт* $\text{Al}(\text{OH})_3$ і *гідраргіліт* $\text{Al}(\text{OH})_3$. Особливе місце серед головних мінералів, що містять алюміній, займає й **кріоліт** $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$. Саме цей мінерал, а точніше його розплав виявився кращим розчинником глинозему. «Білий порошок глинозему розчиняється в розплаві кріоліту так само легко, як цукор у гарячій воді», пізніше писав

винахідник електрохімічного методу отримання алюмінію Чарльз Холл. За зовнішню схожість з льодом криоліт часто називають "льодяним каменем", за хімічним складом є подвійною натрієвою й алюмінієвою сіллю фторидної кислоти, зустрічається дуже рідко. Нині здебільшого для промисловості мінерал виготовляють штучно. Криоліт складає головну і більшу частину маси розплаву в процесі електролітичного отримання металу алюмінію.

Головне надходження оксиду алюмінію з глин – продуктів вивітрювання силікатних порід (граніти, діорити) і мінералів: *каолініту* $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, з різних слюд: *флогопіт* $\text{K}_2\text{O} \cdot 6\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *мусковіт* $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *маргарит* $\text{CaAl}_2[\text{AlSi}_2\text{O}_{10}]$, *лепідоліт* $\text{KLi}_2[\text{AlSi}_4\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$. Широко використовують також мінерали, що містять алюміній: *нефеліни* $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$ і *лейцити* $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Багато алюмінію в гранітах, базальтах, сланцях, польових шпатах. *Нефелін* $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]$, калієвий польовий шпат – *ортоклаз* $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, натрієвий польовий шпат – *альбіт* $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$, кальцієвий польовий шпат *анортит* $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$. Хімічний склад мінералів алюмінію і їх домішок змінюється, як у різних родовищах так і в межах одного. Наприклад, концентрація Al_2O_3 у бокситах, що використовуються коливається від 35 до 60%, SiO_2 від 0,1 до 25%, Fe_2O_3 від 2 до 40%, TiO_2 від сліду до 11%. Присутні в мінералах і другі елементи, вміст деяких вимірюється сотими і навіть тисячними частками проценту.

З алюмінієвих руд, як правило, спочатку виділяють *глинозем* $[\text{Al}_2\text{O}_3]$ – технічний оксид алюмінію, з якого потім отримують металічний Al. Але так оброблюють сировину не завжди, є група природних руд, наприклад, алунітові руди – утримують алюміній у

формі мінералу *алуніту* $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 4Al(OH)_3$, що має лише 20-22% Al_2O_3 . Такі руди також використовують, але як комплексну сировину, виділяючи спочатку цінні складові (наприклад, з даного мінералу – Калій).

Елемент Алюміній є складовою багатьох мінералів, що використовуються в будівництві, але доступними і самими розповсюдженими з них являються силікати алюмінію, алюмосилікати і гідросилікати алюмінію. Отримання, переробка і використання цих мінералів для виготовлення будівельних матеріалів представлені в розділі 4.4.2. Крім силікатів алюмінію значно розповсюджений як будівельний конструкційний матеріал і **металічний алюміній**. Більше того, з усіх кольорових металів у будівництві, алюміній є найбільш поширений.

3.4 Електролітичне отримання металічного алюмінію

Виробництво металічного алюмінію вимірюється мільйонами тонн на рік і займає наступне місце після виробництва сталі.

Процес отримання металічного Al достатньо складний, але є типовим і лежить в основі практично всієї світової алюмінієвої промисловості. З часу відкриття і впровадження електролітичного способу виробництва алюмінію його розвиток йшов у напрямку покращення і удосконалення конструкцій обладнання, механізмів і автоматики процесу електролізу. Електрохімічна сутність способу при цьому була і залишається практично незмінною.

Весь цикл виробництва алюмінію складається з чотирьох окремих технологій.

1. Виробництво глинозему;

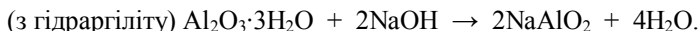
2. Виробництво криоліту і фторидних солей;
3. Виробництво вугільних електродів;
4. Виробництво електролітичного алюмінію.

Крім цього, за необхідністю, частину електролітичного алюмінію піддають додатковому рафінуванню.

3.4.1 Виробництво глинозему

Глинозем – чистий оксид алюмінію Al_2O_3 являє собою основний вихідний матеріал у виробництві Al електролізом. Найбільш шкідливими домішками в ньому є Fe_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 . Крім цього в глиноземі регламентується межове утримання лугів Na_2O , K_2O , а також P_2O_5 .

Найбільш широке розповсюдження у світовій практиці в отриманні глинозему набув спосіб Байера. У основі способу є зворотні хімічні реакції:



Одночасно з природними гідроксидами алюмінію з лугом легко взаємодіють вільний кремнезем та різні алюмосилікати:

$SiO_2 + 2NaOH = Na_2SiO_3 + H_2O$. Надалі силікат натрію реагує з алюмінатом натрію, утворюючи нерозчинний в лужних розчинах гідроксоалюмосилікат натрію:



Утворення великої кількості нерозчинного гідроалюмосилікату натрію неприпустимо, бо веде до неминучих втрат відносно цінного лугу і зниженню в розчині алюмінію. З цієї причини боксити, що

містять підвищену кількість кремнезему, перероблять без попередньої очистки недоцільно.

Вихідний товарний боксит подрібнюють в середовищі концентрованого, але раніш вже використовуваного, зворотного розчину луку. Далі пульпу ”вилуговують“, переводячи оксид алюмінію в розчин. Розчин алюмінату на відповідному обладнанні спочатку згущують, а потім фільтрують від можливих шламів. Отриманий після фільтрації розчин охолоджують і кристалізують $\text{Al}(\text{OH})_3$, що виділяється. Утворені кристали гідроксиду алюмінію відділяють від маточного розчину. Фільтрат частково упарюють, охолоджують, а потім додатково кристалізують.

Зібрану фракцію кристалів гідроксиду алюмінію далі зневоднюють за реакцією: $2\text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{t^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

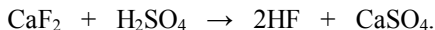
Досягається це нагрівом гідроксиду в обертовій печі до 1200°C .

Відпрацьований також другий, придатний для переробки будь-якого виду алюмінієвої сировини, але більш складний і трудовитратний спосіб отримання глинозему – спосіб спікання.

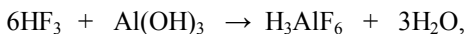
3.4.2 Виробництво кріоліту і фторидних солей

Фторидні солі необхідні для приготування електроліту – середовища для розчину і електролізу глинозему. Основними компонентами електроліту для отримання алюмінію є кріоліт – подвійна сіль фторидів натрію і алюмінію $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (Na_3AlF_6). У природі такого мінералу обмаль, тому для потреб алюмінієвої промисловості кріоліт та його складові отримують штучним шляхом з флотацийного концентрату, що виділяється при збагаченні природного плавикового шпату, і який містить не менше 95% CaF_2 .

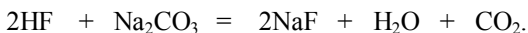
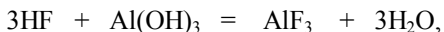
Кріоліт і фторидні солі отримують кислотним способом. Для цього концентрат плавикового шпату змішують з концентрованою сульфатною кислотою і нагрівають до 200°C. За реакцією отримують плавикову кислоту і гіпс:



Для отримання кріоліту в розчин плавикової кислоти додають спочатку гідроксид алюмінію, а потім і соду. Процес проходить за дві стадії з отриманням фторалюмінієвої кислоти, а з неї – кріоліту:



Для отримання фторидів алюмінію і натрію розчин плавикової кислоти відповідно нейтралізують гідроксидом алюмінію, або содою:



3.4.3 Виробництво вугільних електродів.

Вугільні вироби є конструктивними елементами алюмінієвих електролізерів і використовуються для підведення струму до електроліту і вугільної футеровки.

Для виробництва вугільних електродів тверді вуглецеві матеріали, складові основи виробу і спеціальні органічні в'язучі речовини пресують. Заготовки випалюють при 1300-1400°C без доступу повітря, в'язучі речовини коксується і міцно скріплюють вуглецеві матеріали між собою. У якості твердих вуглецевих матеріалів використовують високоякісні, з малою зольністю сорти антрацитів і коксу. Речовиною, що зв'язує використовується кам'яновугільний пек. У деяких технологічних процесах

використовують графітові електроди, що мають підвищену електропровідність.

3.4.4 Електролітичне отримання металічного алюмінію

Електролізер для виробництва алюмінію має прямокутну форму, зовні він вміщений у металевий кожух. Внутрішня футеровка виконана з вугільних плит і блоків, які одночасно підключені до катода електролізера.

Основою безперервно самообпалюваного аноду (одного або декількох) є алюмінієвий каркас. Усередину каркасу розміщують анодну масу у вигляді брикетів. У міру опускання в електроліт аноду вуглецево-смоляниста маса повністю спікається і анод стає монолітним. Всі аноди обладнані механізмом переміщення і подачі.

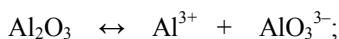
Проходження за електричним ланцюгом постійного струму супроводжується не тільки електрохімічними процесами, але й виділенням значної кількості тепла, яке підтримує термічні параметри в реакторі в заданих межах.

При електролізі на катоді виділяється алюміній, а на аноді – кисень. Алюміній має більшу щільність порівняно з розплавом електроліту, тому збирається на дні електролізера; звідси його періодично зливають. У міру відділення алюмінію, в розплав додають нові порції оксиду алюмінію. Кисень, що утворюється на аноді взаємодіє з розігрітим до 1000°C вуглецем аноду, поступово спалюючи його до анодних газів – CO й CO₂.

Електроліт. Основна вихідна речовина – оксид алюмінію не проводить електричний струм і має дуже високу температуру плавлення, тому електролітичне отримання алюмінію можливе тільки

в електролітах, які утримують катіони лужних і лужноземельних металів. Основою сучасного промислового електроліту, що використовується у всьому світі, є система кріоліт-глинозем ($\text{Na}_3\text{AlF}_6 - \text{Al}_2\text{O}_3$), компоненти якої плавляться відповідно при 1100 і 2050°C. У суміші цих компонентів виявлена *евтектика*, за часткою близько 10% Al_2O_3 , температура плавлення системи знижується до – 968°C. Вибір подвійного розплаву кріоліт-глинозем продиктовано необхідністю мати не дуже високу температуру плавлення і меншу щільність електроліту порівняно з алюмінієм (алюміній швидко занурюється на дно ванни і виходить з реакції). Збільшується рухливість плаву (з цим забезпечується краще відділення газів), Досягається висока електропровідність. При температурі 1040-1050°C розчинність глинозему в кріоліті складає біля 15%, що для технології цілком достатньо.

Електроліз. При пропусканні електричного струму через електроліт починається електроліз системи кріоліт – глинозем. Але спочатку розплавлений електроліт підлягає дисоціації, глинозем – на катіони алюмінію і аніони кислотного залишку алюмінієвої кислоти:

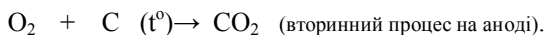
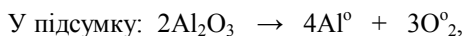
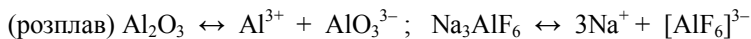


кріоліт також дисоціює: $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \leftrightarrow 3 \text{Na}^+ + [\text{AlF}_6]^{3-}$.

За процесом електролізу катіони алюмінію і натрію (Al^{3+} , Na^+) рухаються до катоду – графітового покриття сталюого корпусу ванни, вкритого на дні шаром розтопленого алюмінію, отриманого в процесі електролізу. Алюміній менш активний натрію, в системі стандартних електродних потенціалів стоїть значно далі за натрієм і має менший потенціал, а тому і відновлюється в першу чергу, а відновленим, в розтопленому стані збирається на дні, звідки періодично відбирається.

Також за процесом електролізу аніони $[\text{AlF}_6]^{3-}$ і $[\text{AlO}_3]^{3-}$ рухаються до аноду – вугільним електродам. На аноді в першу чергу розряджаються аніони $[\text{AlO}_3]^{3-}$, утворений оксид алюмінію знову дисоціює і процес продовжується.

Спрощена схема електролізу:



У процесі електролізу глинозему його концентрація в електроліті безперервно знижується. Збіднення електроліту глиноземом до межі (~1%) може призвести до порушення технологічного режиму, тому його зменшення в електролізері періодично або безперервно поповнюють.

Кількість кріоліту теоретично повинна залишатися незмінною, але невеликі втрати його, внаслідок утворення тетрафториду вуглецю CF_4 , все ж приходиться періодично довантажувати.

Умови електролізу: температура – 1040-1050°C, сила струму – до 60000А, напруга – 4-6 В. Для утворення алюмінію потрібно багато електроенергії і вихідної сировини – отримання 1т алюмінію потребує 20000 кВт·год. електроенергії, більше 2т оксиду алюмінію, до 100кг кріоліту і більше 40кг вугільного електроду.

Як і будь-який електрохімічний процес, електроліз алюмінію в розплаві електроліту підпорядковується закону Фарадея, згідно якому теоретично для виділення однієї молярної маси Al^0 , тотожній 27:3 = 9г, потрібно 26,8 Ампер (А·г) електрики, або 1 А·г виділяє 0,336г

алюмінію. Величина маси $0,336\text{г}/(\text{А}\cdot\text{г})$ називається електрохімічним еквівалентом алюмінію.

На практиці не весь струм, що подається у ванну, витрачається на виділення алюмінію; частина струму губиться на побічні процеси. Коефіцієнт використання струму, або вихід за струмом у значну ступінь залежить від якості обслуговування електролізних ванн і дотримання режимних параметрів. На сучасних заводах вихід за струмом коливається в межах 80-92%.

Обслуговування електролізної ванни полягає в проведенні наступних основних операцій: а) подачі у ванну глинозему; б) контролю і корекції складу електроліту; в) регулюванні міжполюсної відстані; г) видобутку з ванни алюмінію; д) догляду за анодами.

Головними продуктами процесу електролітичного отримання алюмінію є металевий алюміній і анодні газу. Атомарний Оксиген, що утворюється і виділяється на аноді зразу вступає у взаємодію з вугільним анодом, спалюючи його і утворюючи анодні газу – суміш СО й СО₂. Така дія Оксигену призводить до поступової витрати аноду.

Сучасні електролізери виробляють на добу 500-1200 кг алюмінію, його злив доцільно проводити через більший проміжок часу, тому, що вибирання алюмінію з ванн порушує нормальний хід процесу електролізу. Зазвичай плав алюмінію зливають один раз за 3-5 діб. Присутні у виділеному алюмінію домішки погіршують його механічні, електричні й ливарні властивості.

Для першої очистки від механічних домішок і розчинних газів Al, вибраний з ванни хлорують на протязі 10-15 хвилин, що дозволяє вивести неметалічні домішки з розплаву. Після хлорування алюміній зливають у вибиральну піч, де додатково, за рахунок відстою метал

очищується. Після витримки й усереднення партії металу в печі алюміній відливають в зливки.

Отриманий після рафінування, алюміній відноситься до алюмінію технічної чистоти й утримує не менше 99,85% Al.

Для добування алюмінію високого ступеня чистоти (до 99,99999% Al) технічний алюміній нагрівають у парі з AlF_3 , до утворення AlF : $2\text{Al} + \text{AlF}_3 \xrightarrow{(750^\circ\text{C})} \xrightarrow{(1050^\circ\text{C})} 3\text{AlF}$.

Тобто, за технологією суміш технічного алюмінію і фториду алюмінію III (AlF_3) гріють до утворення фториду алюмінію I (AlF), а потім частково охолоджують. За температури нижче 750°C AlF нестійкий і тому йде зворотна реакція, а домішки алюмінію вивільняються і осідають на дні реактора $2\text{Al} + {}^{+3}\text{AlF}_3^{-1} \xrightarrow{(750^\circ\text{C})} \xrightarrow{(1050^\circ\text{C})} 3 {}^{+1}\text{AlF}^{-1}$.

Відбувається своєрідна перегонка технічного алюмінію.

3. 5 Методи зміцнення алюмінієвих виробів

Алюміній є одним з найбільш важливих для техніки і будівництва металів, що міцно став в ряд конструкційних матеріалів для цивільного і промислового будівництва. Не зважаючи на те, що металічний алюміній є одним з відносно нових будівельних матеріалів, він знайшов широке застосування у вітчизняному і закордонному будівництві. Повсюдно впроваджуються індустріальні алюмінієві конструкції в різні напрямки будівництва замість традиційних будівельних матеріалів: з чорних металів, деревини, цементу. І в багатьох випадках алюмінієві вироби використовуються з більшою ефективністю порівняно з відомими матеріалами.

У чистому стані в будівництві алюміній використовують для відливу виробів, виготовлення електродів, порошоків, ”алюмінієві“

фарби і як газо-утворювач у виготовленні пористих бетонів та й багато в іншому. З алюмінієвої фольги роблять високоефективний утеплювач "альфоль", використовують фольгу в якості відбивача теплових променів, а також для декоративних виробів. Методом анодного оксидування з алюмінію виготовляють архітектурні деталі різного забарвлення.

Чистий алюміній володіє дуже багатьма корисними властивостями (див. розділ 3.1), але має також деякі вади. Так, з підвищенням чистоти алюмінію збільшується його пластичність, а цим суттєво зменшується міцність, що виключає можливість використання його як конструкційного металу. Проте, відносно мала присутність других металів (1-10%) в сплаві на основі алюмінію значно збільшує механічні властивості сплаву. Тому в будівництві, для силових елементів і деталей конструкцій використовується легований другими хімічними елементами алюміній, до того ж зміцнений термообробкою і нагартовкою.

Необхідність таких технологічних обробок пов'язана з кристалічною структурою алюмінію. Металічний алюміній складається з напівкристалічної гранецентрованої кубічної будови, але реальна полікристалічна маса металу має вакансії або "атомні дірки" і дислокації. Утворюються такі порожнини кристалічними блоками, що повернуті на деякий кут один відносно другого. Чим більше таких дислокацій в структурі металу, тим менша його міцність.

Збільшується міцність алюмінію внаслідок легування, термообробки і нагартовки "наклепки", дій, що впроваджують чужорідні метали в дислокації, або скривлюють (ущільняють) кристалічні решітки алюмінію.

Легування алюмінію. Сплави з алюмінію поділяються на дві групи: сплави, що деформуються, з яких прокатуванням, пресуванням, волочінням, куванням і штампуванням отримують різноманітні вироби, і ливарні, призначені для виготовлення відливок. Сплави, що деформуються (дюралюміній) містять 2-5% Cu, до 1,75% Mg, до 1% Si, до 1% Fe, та до 1% Mn. У наш час нараховується біля 300 композицій сплавів алюмінію з другими хімічними елементами, але основними добавками слугують мідь, магній, манган, силіцій та цинк. Магній збільшує міцність алюмінію і суттєво зменшує масу сплаву. Мідь – головна й найдавніша добавка легуючих сплавів групи сплавів дюралюмінів, значно збільшує міцність алюмінію. Найпоширеніші ливарні алюмінієві сплави силуміни – сплави алюмінію з кремнієм (в кількості 4-13%) . Силіцій надає алюмінію високі ливарні якості – рідкотекучість, легкоплавкість, малу усадку, сплави тверді і міцні, але з цим погіршується пластичність. Для будівельних конструкцій використовують сплави з магнієм (магналії), які вирізняються здатністю до зварювання та високою корозійною стійкістю. Найбільше зміцнює алюміній цинк, проте деякі композиції сплавів з цинком схильні до корозії. У кожному конкретному випадку експлуатації алюмінієвих виробів частіше використовуються ті марки сплавів, котрі зарекомендували себе в будівництві і задовольняють тими чи іншими експлуатаційним вимогам, що ставляться до будівельних конструкцій і деталей.

Термічна обробка алюмінієвих сплавів. Головними видами термічної обробки сплавів є відпал, загартування і старіння (відпуску).

Відпалу підлягають сплави заради того, щоб структура металу з нестійкого стану, викликаного різними умовами кристалізації або

деформування, була приведена в стійкий однорідний стан, що характеризується зміною дрібнозернистості структури металу. Відпал знімає внутрішні напруги і майже відновлює фізичні й механічні властивості металу, які той мав до деформації.

Загартування. (швидке охолодження) – процес характерний для сплавів здатних до фазових перетворень в твердому стані. Сприяє збільшенню міцності.

Старіння. (відпускання) – технологічна операція, що змінює структуру кристалічних решіток, утворюються так звані зони Гінзе-Престона, які збільшують стійкість стану кристалів металу.

Зміцнення алюмінію та його сплавів шляхом холодного деформування – нагартовки. Таке зміцнення здійснюється прокаткою виробу через валки. Внаслідок прокатки руйнуються міжкристалічні прошарки, відбувається запресування нагартовкою усадочних пор та газових пузирів, досягається більш щільний контакт усередині кристалів. У залежності від ступеню нагартовки збільшується міцність сплаву, але погіршуються пластичні властивості. При великих ступенях деформації (40-50%) погіршується текучість, що веде до утруднення штамповки і гнуття виробів, погіршуються другі технологічні властивості металу. Тому в промисловості профілі товщиною до 16мм нагартовують на 10-15%. Більша товщина виробів обмежена важкістю утворення великих зусиль на валках.

Після відповідної термічної обробки і нагартовки сплави набувають міцності, яка майже в 2 рази вища до просто легованого алюмінію. У комплексі досягається така міцність, що може перевищувати деякі низьколеговані сталі. Легкі алюмінієво-магнієві сплави і, наприклад, дюралюміній (сплав на алюмінієвій основі

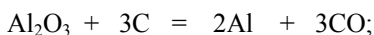
утримує 3-5% міді, до 5% Mg і 1% Ni) у виді різного профілю використовують для несучих конструкцій (ферми, балки, просторові системи каркасів куполів перекриття, пішохідні мости прогоном до 30м, огорожувальні конструкції). З алюмінієвих сплавів виготовляють пласкі і хвилясті листи, прокатні, гнуті, клепані і зварені профілі, труби. Алюмінієві конструкції використовують при будівництві й реконструкції будинків і споруд, для виготовлення монтажного устаткування, металопластикові вікна, двері і дещо з різного інвентарного реманенту.

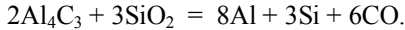
3.6 Спосіб отримання алюмінієво-силікатного сплаву

Значна кількість алюмінію використовується в якості сплавів, серед яких важливе місце займають алюмінієво-силікатні сплави – *силуміни*. Найбільш ефективним способом їх отримання є спосіб прямого відновлення в руднотермічних печах.

Отримання чистого алюмінію прямою відновною плавкою неможливо – утворюється карбід алюмінію. Найбільш придатним компонентом таких сплавів є силіцій, що кипить при 2600°C і добре розчиняє алюміній. Сировиною для такого процесу можливі будь які алюмінієві руди, бажано без вмісту заліза.

В якості відновника при отриманні алюмінієво-силіцієвих сплавів використовують малозольні сорти кам'яного вугілля, деревний вугіль, деревні тріски. Відновну плавку ведуть в потужних електропечах. Процес відновної плавки до силумінів описується наступними реакціями: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{Si} + 2\text{CO}_2$;





Отриманий плавкою суміші, первинний сплав, в якому міститься від 20 до 70% Al, від 28 до 70% Si і біля 1% Fe, рафінують шляхом фільтрації через флюсову насадку. Далі сплав насичують алюмінієм, додаючи електролітичний алюміній в кількостях до вмісту кремнію в сплаві не більше 10-13%. Отриманий таким чином сплав силумін використовується для виготовлення різних ливарних виробів, має добрі естетичні і механічні властивості. Деталі з нього не втрачають міцність навіть при температурі 300°C.

3.7 Особливості алюмінієвих будівельних конструкцій

Алюмінієві сплави і конструкції з них мають наступні особливості:

а) легкі, що визначається малою щільністю (приблизно в 3 рази легші ніж сталь);

б) широкі межі зміни міцності в залежності від марки і складу сплаву, форми і розмірів конструкції;

в) за рахунок утворення захисної оксидної плівки Al_2O_3 алюміній має підвищену стійкість до корозії на повітрі в агресивних середовищах порівняно з другими будівельними матеріалами;

г) знижене, порівняно зі сталлю, значення модуля пружності – приблизно в 3 рази менше ніж у сталі;

д) знижене, порівняно зі сталлю, значення межі витривалості (втоми), особливо при великій кількості циклів дії рухомих, вібраційних чи іншого виду навантажень;

е) висока технологічність, що дозволяє отримувати напівфабрикати необхідної форми, чим визначає можливість широкого

випуску пресованого алюмінієвого профілю різної форми і поперечного перерізу, випуск тонкостінного напівфабрикату, листів;

є) необхідність бережного поводження з алюмінієвими сплавами за час їх збереження, транспортування, іспиту, монтажу і експлуатації конструкцій;

ж) можливість надати поверхні алюмінієвих елементів і конструкцій якостей, що забезпечують архітектурну виразність, наприклад, шляхом полірування, емалювання, анодування і інше;

з) висока відбивальна здатність алюмінію;

і) збереження характеристик міцності за низької температури;

и) відсутність іскроутворення;

к) немагнітність;

л) гарний зовнішній вигляд;

м) висока вартість напівфабрикатів і конструкцій.

Особливо позитивне значення для використання будівельних алюмінієвих конструкцій мають характеристики, визначені в пунктах а, б, в, е, з, і, и, к. До від'ємних особливостей – пункт «м», проте, переваги, що надає алюміній, того варті.

Унаслідок використання алюмінієвих сплавів досягається наступне: 1) зменшується маса будівельних конструкцій;

2) скорочуються транспортні витрати і об'єми будівельних робіт;

3) підвищується довготривалість конструкцій;

4) покращується надійність експлуатації в умовах високої сейсмічності;

5) поширюються області використання пересувних конструкцій;

6) покращуються умови експлуатації приміщень;

- 7) забезпечуються високі архітектурні показники будівель;
- 8) полегшуються проблеми реконструкції будинків і споруд;
- 9) підвищується надійність роботи конструкцій за низьких температур;
- 10) підвищується надійність експлуатації у вибухонебезпечних виробництвах;
- 11) забезпечується виключно надійна експлуатація в умовах, потребуючих використання немагнітних матеріалів.

Модульний контроль 3

Приклади розв'язування задач:

1. Металічний алюміній виділяють з руди, яка утримує 90% глинозему – Al_2O_3 . Визначити масу руди з якої можна отримати 1т Al .

Р о з в' я з а н н я: $M_B(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$; $M_B(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \text{ г/моль}$.

1. Виходячи зі стехіометричної схеми електролітичного отримання алюмінію ($\text{Al}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Al}^0$) знаходимо масу чистого Al_2O_3 , з якого можна отримати 1т Al^0 . Тобто, якщо електролізу підлягає 102г оксиду алюмінію $M_B(\text{Al}_2\text{O}_3) = 102 \text{ г/моль}$, то можна отримати $2 \cdot 27\text{г}$ металічного алюмінію $M_B(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}$, а якщо отримуємо 1т Al^0 , необхідно чистого оксиду алюмінію:

$$m(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{1000\text{кг} \cdot 102\text{г/моль}}{2 \cdot 27\text{г/моль}} = 1889\text{кг}$$

2. Обчислення маси руди, що утримує лише 90% Al_2O_3 :

$$m(\text{руди}) = \frac{1889\text{кг} \cdot 100\%}{90\%} = 2099\text{кг}$$

[Відповідь: необхідно 2099кг руди глинозему].

2. Суміш міді і алюмінію ($m = 20\text{г}$) обробили розчином хлоридної кислоти (HCl), утворилось $6,72\text{л}$ водню (H_2). Вирахувати масові частки металів у сплаві.

Розв'язання: $M_B(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль};$

$$v'(V_n) = 22,4 \text{ л/моль}$$

1. Рахуємо кількість молей утвореного водню:

$$n(\text{H}_2) = \frac{v(\text{H}_2)}{v(m)} = \frac{6,72}{22,4} = 0,3 \text{ моль.}$$

2. Мідь з хлоридною кислотою не реагує, а водень виділяється лише при взаємодії алюмінію з кислотою: $2\text{Al} + 6\text{HCl} = 2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2$, де видно, що мольне співвідношення витраченого алюмінію і отриманого водню складає: $n(\text{Al}) : n(\text{H}_2) = 2 : 3$, а кількість молей

$$\text{алюмінію } n(\text{Al}) - n(\text{Al}) = \frac{2 \cdot 0,3}{3} = 0,2 \text{ моль.}$$

3. Знаходимо масову частку Al в суміші: $\omega_{(\text{Al})} = 0,2 \cdot 27 = 5,4\%$, або 27% . Відповідно міді в суміші буде: $100\% - 27\% = 73\%$.

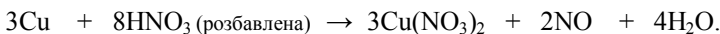
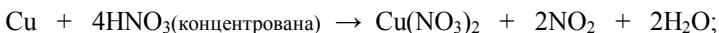
[Відповідь: ω металів у сплаві – $\text{Cu} - 73\%$, $\text{Al} - 27\%$].

3. 39г суміші металів (склад $\text{Al} - \text{Cu}$) обробили концентрованою нітратною кислотою, виділилось $1,1\text{л}$ газу. Визначити склад суміші металів, та масу витраченої кислоти.

Розв'язання: $M_B(\text{Al}) = 27 \text{ г/моль}; M_B(\text{Cu}) = 63,55 \text{ г/моль};$

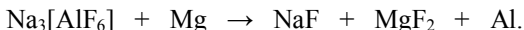
$$V(n) = 22, \text{ л/моль } M_B(\text{HNO}_3) = 63 \text{ г/моль};$$

Алюміній в нітратній кислоті не розчиняється, це можливо, наприклад, для міді:



Аналогічним чином реагують Нікол і Манган – складові дюралюмінів.

4. Скласти рівняння окисно-відновної реакції за схемою:

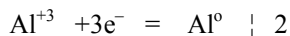
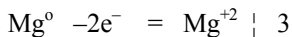


Р о з в' я з а н н я: Визначаємо ступені окиснення атомів елементів вихідних і кінцевих продуктів реакції:



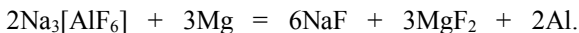
Визначаємо елементи, які змінили ступінь окиснення до і після реакції, це Al, у якого в ході реакції ступінь окиснення знижується від +3 до 0 (алюміній відновлюється), а у Mg – підвищується від 0 до +2 (магній окислюється).

Складаємо схему електронного рівняння:



Знайдені коефіцієнти 3 і 2 ставимо в рівняння реакції, урівнюючи ними відновник і окисник.

Коефіцієнти для інших членів рівняння знаходимо методом підбору. В результаті рівняння реакції матиме вигляд:



Завдання для поточного письмового тестування:

Завдання 1: а – Вивітрюванням яких мінералів утворюється глина?

б – Вирахувати масу гідроксиду глинозему – $\text{Al}(\text{OH})_3$, якщо для його повного розчинення потрібно 205 мл нітратної кислоти ($\text{C}_\% \text{HNO}_3 = 30$, $\rho = 1,182 \text{ г/см}^3$). [Відповідь: 30г]

Завдання 2: а – Будівельні можливості алюмінію, що таке «терміт» і де він використовується?

б – Для виплавки 10т алюмінію витрачається 28,57т глинозему, обчислити вихід металу (%) від можливого. [Відповідь:70%]

Завдання 3: а – Які необхідні параметри і які хімічні процеси протікають при електролітичному отриманні металічного алюмінію?

б – Алюміній, що міститься в 200мл розчину сульфату алюмінію був виділений у вигляді оксиду алюмінію, маса якого склала 0,612г. Обчислити молярну концентрацію вихідного розчину солі. [Відповідь:0,03М]

Завдання 4: а – Що таке боксити і як вони використовуються у виробництві металічного алюмінію?

б – Визначити процентний склад суміші, що складається з порошоків алюмінію, магнію і піску, якщо відомо, що при обробці 2,5г суміші розчином соляної кислоти виділяється 2,83л водню, а при обробці такої самої кількості суміші їдким натром виділяється 1,12л водню. [Відповідь: Al – 36%, Mg – 63%]

Завдання 5: а – Яким чином і навіщо отримують глинозем?

б – На 9г технічного алюмінію подіяли надлишком розчину їдкого натру, внаслідок чого виділилось 10,75л газу. Який відсоток нерозчинних домішок міститься в технічному алюмінію, та яка кількість NaOH вступила в реакцію? [Відповідь:4%, 2,8г]

Завдання 6: а – Як і для чого отримують штучний криоліт?

б – Алюміній, що містився в 100мл розчину алюмокалієвого галуна $KAl(SO_4)_2$ виділили оксидом алюмінію масою 2,04г. Вирахувати молярну концентрацію вихідного розчину галуна. [Відповідь: 0,4М]

Завдання 7: а – Яка складова електроліту для виробництва електролітичного алюмінію?

б – Важковідновлюваний метал цирконій отримують відновленням його оксиду II. Скільки металічного алюмінію потрібно, щоб отримати 200г Zr ? [Відповідь:39,5г]

Завдання 8: а – Яка сировина необхідна і як вона готується при виробництві електролітичного алюмінію?

б – Навести рівняння гідролізу солей: $AlCl_3$, Al_2S_3 , $Al_2(SO_4)_3$, $Al(CH_3COO)_3$, в молекулярній і іонній формах.

Завдання 9: а – Яка будова електролізера, катоду і аноду у виробництві електролітичного алюмінію?

б – На розчин, що містить 70,2г гідроксиду алюмінію, подіяли розчином в якому міститься 113,4г нітратної кислоти. Скільки і які речовини можливі в продуктах реакції? [Відповідь: α -продукт 151,2г, додатково β -продукт 32,4г]

Завдання 10 : а – Що таке глинисті матеріали, їх складова?

б – Сплав силуміну масою 92,9г при взаємодії з сульфатною кислотою виділив 100л водню, а при взаємодії такої ж його кількості з лугом виділяється 120л водню. Який склад сплаву, та кількість NaOH, що витрачається? [Відповідь: Al- 86,5%, Si- 13,5%, NaOH – 119,05+35,71= 154,76г]

Завдання 11: а – Які мінерали алюмінію широко використовуються в отриманні будівельних матеріалів?

б –20г суміші заліза і алюмінію обробили лугом, внаслідок виділилось 24,14л водню. Визначити масові частки металів, та масу KOH, що вступила в реакцію. [Відповідь: Al – 97%, Fe – 3%, KOH – 22,4г]

Завдання 12: а –Які мінерали алюмінію використовуються у виробництві металічного Al, яким чином їх переробляють?

б – Яка кількість гідроксиду алюмінію виділиться в осад при взаємодії розчину, що містить 150,0мл 15%-вого розчину нітрату алюмінію (густина 1,093г/см³) з 20г гідроксиду калію? [Відповідь: 9г]

Завдання 13: а – Яким чином отримують пінобетон, яка сировина для цього і які можливі процеси відбуваються?

б –На отримання 20т алюмінію витрачається 45т глинозему, що має 6,75% домішок. Визначити вихід металу від теорії.[Відповідь:90%]

Завдання 14: а – З яких сполук методом алюмотермії можна отримати Ва і Li? Рівняння хімічних реакцій.

б – Унаслідок обробки надлишком лугу двокомпонентного сплаву *магналій* (Mg – Al) утворилось 351мл газу. Який вміст магнію в сплаві? [Відповідь:6%]

Завдання 15: а – Чому звичайний алюміній не реагує з водою, яким чином це досягається? Відповідь обґрунтувати відповідними рівняннями реакцій.

б – Скільки утворилось газу при обробці хлоридною кислотою 15г трикомпонентного сплаву з Al – 90%, Mg – 6% та 4% Cu? [Відповідь: 17,63л]

Завдання 16: а – Скласти рівняння реакцій гідроксиду алюмінію з сульфатною кислотою внаслідок яких утворюються середня, кисла та основна сіль?

б – При обробці 70г двокомпонентного сплаву (Al-Cu) 71,4г концентрованою нітратною кислотою утворилось 4,44л газу, з цим концентрація HNO_3 знизилась в два рази. Яка частка Al в сплаві і відсоткова концентрація нітратної кислоти у вихідному розчині? [Відповідь:91% Al, 70% HNO_3]

Завдання 17: а – Як отримували алюміній раніше і зараз? Рівняння хімічних реакцій.

б – 17г стружки дуралюмініу – сплав (Al-Cu) розчинили в 650г 2М розчину гідроксиду натрію. Концентрація лугу зменшилась у 2 рази. Визначити кількість міді у сплаві (ρ (лугу)=1,11г/см³)? [Відповідь:7%]

Завдання 18: а – Які матеріали прийнято називати вогнетривами, за рахунок чого це досягається? Як отримують периклази.

б – Розбавлена, 20%-ва нітратна кислота частково розчинила 42г сплаву групи дуралюміну (Al–Cu–Ti), з цим виділилось 1,01л газу. Визначити склад сплаву, якщо кількість титану в сплаві складає 2,5%, та яку кількість нітратної кислоти витрачено? [Відповідь: Al-90%, Cu-7,5%, Ti-2,5%, HNO₃-11,3г]

Завдання 19: а – Які в'язучі на основі алюмінію знаєте? Хімізм їх твердіння.

б – Для нейтралізації 19,05г карбонатної кислоти витрачено 16г трикислотної основи. Визначити метал основи? [Відповідь: Al]

Завдання 20: а – Які фактори впливають на хімічну активність металічного Алюмінію?

б – Алюміній розчинили в надлишку сульфатної кислоти. Яка кількість газу утворилась, якщо 90г технічного алюмінію утримує 10,7% нерозчинних домішок? [Відповідь: 100л]

Завдання 21: а – В якій галузі промисловості найбільше використовуються природні мінерали алюмінію? Хімізми цього використання.

б – Визначити масу 93%-ї сульфатної кислоти, необхідної при отриманні за реакцією: $Al + H_2SO_4 \rightarrow Al_2(SO_4) + H_2S + H_2O$, 2л сірководню? [Відповідь: 47г]

Завдання 22: а – Викласти будову електролізера для отримання металічного Алюмінію, яка вихідна суміш сировини для цього використовується?

б – Концентрат плавикового шпату містить не менше 95% CaF_2 . Вирахувати необхідну масу такого концентрату, щоб отримати 584,62кг фторалюмінієвої кислоти H_3AlF_6 . [Відповідь: 1т]

Завдання 23: а – За яких умов і які процеси протікають при електролітичному отриманні металічного алюмінію?

б – У 72мл 3Н розчину сульфатної кислоти розчинили 1,525г технічного Al, з цим виділилось 1613мл газу. Яка частка домішок у технічному алюмінію і нормальність відпрацьованої H_2SO_4 ? [Відповідь: 15% домішок, $C_{(\text{H}_2\text{SO}_4)}=1\text{H}$]

Завдання 24: а – Які в'язучі на основі алюмінію знаєте? Умови протікання тужавіння і твердіння виробів.

б – 3г двокомпонентного сплаву (Al- Mg) розчинили в 40г 9,73%-го розчину гідроксиду натрію, утворилось і виділилось 2427мл газу. Визначити склад сплаву і масу NaOH у відпрацьованому лужному розчині? [Відповідь: Al:Mg - 65%:35%, $m\text{NaOH}=1\text{г}$]

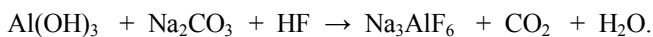
Завдання 25: а – Які речовини називаються неорганічними в'язучими матеріалами? Що відомо про їх отримання і використання.

б – Яку потрібно масу Al і об'єм 15%-го розчину гідроксиду натрію, щоб отримати 249л вихідного розчину водню (ρ (лугу) = 1,162г/см³)? [Відповідь: 1700мл розчину NaOH та 200г Al]

Завдання 26: а – У чому сутність амфотерних властивостей Al? Навести приклади.

б – Який об'єм розчину 0,5М гідроксиду натрію необхідний для перетворення 100,125г хлориду алюмінію в хлорид дігідроксоалюмінію? [Відповідь: 3л]

Завдання 27: а – Вивітрюванням яких мінералів утворюються глини? У схемі отримання штучного кріоліту розставити коефіцієнти:



б – Вирахувати нормальність 250мл вихідного розчину йодиду алюмінію, з якого сушкою та прожарюванням можна отримати 4,25г оксиду алюмінію. [Відповідь: 1Н]

Завдання 28: а – Загально-технічне значення алюмінію, що таке «терміт» і де він використовується? Навести 4 рівняння в яких Al відновник.

б – Вирахувати масу алюмінію технічної чистоти (вміст Al 99,8%), та об'єм 22%-ї хлоридної кислоти, щоб отримати 22,48л водню ($\rho_{\text{H}_2} = 1,11\text{г/см}^3$). [Відповідь: 6г]

Завдання 29: а – Яким чином з $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ можна отримати алюмінат калію? Виписати рівняння реакцій в молекулярній й іонній формі.

б – Яку масу алюмінію необхідно, щоб за реакцією:



отримати 108,9л аміаку? [Відповідь:350г Al]

Завдання 30: а – Написати рівняння реакцій взаємодії оксиду алюмінію з концентрованою і розбавленою нітратною кислотою, а також з гідроксидом натрію.

б – Яку масу алюмінію необхідно, щоб за реакцією:



отримати 7,5 моля нітрату амонію? [Відповідь:540г Al]

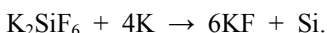
Модуль 4 СИЛІЦІЙ В ПРИРОДІ І НА БУДІВНИЦТВІ

4.1 Елемент Силіцій та методи його отримання

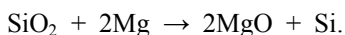
Елемент Силіцій за своїм поширенням у земній корі займає друге місце після Оксигену (за різними даними 27,6-29,5% маси земної кори). Він є основою мінеральної оболонки нашої планети. Земна кора більш ніж наполовину (57-58%) складається з різних силікатів. Надзвичайно широко розповсюдженою сполукою силіцію є вільний оксид силіцію (IV) – SiO_2 , або *кремнезем*, маса якого сягає 12-13% маси Літосфери.

Будова зовнішньої електронної оболонки елемента.....	$3s^2, 3p^2$
Густина, г/см ³	2,42
Температура топлення, °С.....	1420-1423
Температура кипіння, °С.....	2620
Ступінь окиснення.....	-4; 0; +4

Гей-Люсак і Тенар шляхом відновлення K_2SiF_6 металевим калієм у 1811р вперше виділили силіцій, але не чистим:



Берцеліус у 1823 р. дослідив і описав елемент. Кращі результати в 1856 р. отримав Веллер, який виділив алюмотермічним способом з SiO_2 : $3\text{SiO}_2 + 4\text{Al} \rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{Si}$ – $\Delta H =$ кДж/моль. У лабораторних умовах Кремній добувають сильними відновниками з оксиду силіцію IV алюмінієм, вуглецем, магнієм, наприклад :

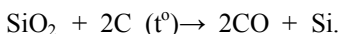


У наш час технічно чистий Кремній (95-98%) отримують також відновленням кремнезему в електричній дузі між графітними

електродами. Відновлює кремнезем також карборунд при дуже високій температурі за реакцією: $\text{SiO}_2 + 2\text{SiC} (t^\circ) \rightarrow 2\text{CO}_2 + 3\text{Si}$.

При відновленні суміші залізної руди і піску вуглецем утворюється сплав кремнію і заліза – феросиліцій, який використовують в металургії для отримання кислотостійких сталей.

Для промисловості технічний Силіцій отримують використовуючи винахід позаминулого століття – відновлення кремнезему коксом в електричних печах:



Силіцій високого ступеня чистоти, необхідний для виготовлення напівпровідникових приладів, добувають відновлюючи тетрахлоридсиліцію SiCl_4 воднем або внаслідок термічного розкладу силану: $\text{SiH}_4 (t^\circ) \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{Si}$.

Додатково Силіцій очищують методом зонної плавки.

4.2 Хімічні властивості Силіцію

Чистий кремній використовують як напівпровідник в електроніці, з нього також виготовляють сонячні батареї, які перетворюють екологічно чисту енергію Сонця в електричну енергію.

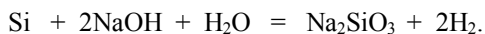
Силіцій, як і карбон, утворює алотропічні модифікації. За звичайною формою Силіцій це тверда темно-сіра речовина з металічним блиском, має гранецентровані кристалічні решітки, того ж типу, що й алмаз.

Силіцій займає проміжне положення між металами і неметалами, але з хімічних спроможностей дещо ближчий до неметалів, виявляє неметалічну, а тому і кислотну властивість. Відсутність в його кристалічній решітці електронів провідності

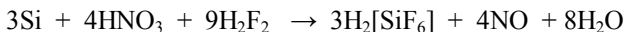
викликано тим, що всі валентні електрони зв'язані з атомами ковалентним зв'язком, тому елемент є типовим напівпровідником. Має слабку електропровідність, яка з підвищенням температури зростає. Для порівняння, у відношенні до металів, електропровідність кристалічного кремнію в 1000 разів менша, наприклад, електропровідності металічної ртуті.

У відповідності з конфігурацією зовнішньої електронної оболонки – $3S^23P^2$ Силіцій має 4 валентних електронів тому він може віддавати або приєднувати також 4 електрони. Більш характерні для Силіцію ті сполуки, в яких він має найвищу валентність 4^+ , що досягається коли силіцій взаємодіє з більш електронегативним атомом і віддає всі валентні електрони. У цьому випадку утворюється найбільш міцне з'єднання. Можлива валентність 2^+ , що відповідає віддачі силіцієм двох валентних $3P^2$ електронів з утворенням іону Si^{2+} , з відносно стійкою зовнішньою електронною оболонкою – $3S^2$. Але таке з'єднання Силіцію з неметалами стійке тільки в газоподібному стані при високих температурах. При охолодженні (конденсації) цих з'єднань відбувається перерозподіл електронів у молекулах з утворенням іонів Силіцію з нульовою й найвищою валентністю: $2SiO \rightleftharpoons SiO_2 + Si$.

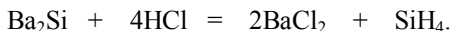
У хімічному відношенні Силіцій, особливо кристалічний, малоактивний, при кімнатній температурі він з'єднується тільки з фтором. З нагрівом кристалічний, а тим паче аморфний Si легко з'єднується з киснем, галогенами, сіркою. Силіцій легко взаємодіє з лугами, в тому числі з дуже розрідженими:



Кислоти, за винятком суміші HNO_3 і HF не реагують з силіцієм:



За відповідних умов Силіцій утворює сполуки майже з усіма металами, виявляючи від'ємне значення валентностей до 4⁻, наприклад Mg₂Si. У більшості склад подібних з'єднань (силіцидів) не відповідає класичному валентному стану. Силіциди металів легко розкладаються кислотами, утворюючи сполуку кремнію з Гідрогеном – Силан:



Сучасні результати досліджень при отриманні бінарних систем з Силіцієм показують, що *Силіцій реагує з більш ніж 80% відомих елементів*, утворюючи численні хімічні з'єднання.

4.3 Діоксид Силіцію IV

Найбільш розповсюджений природний мінерал діоксиду силіцію (IV) – SiO₂ називають *кремнеземом*, який є найстійкішою сполукою силіцію, він існує в кристалічному й аморфному станах.

Кремнезем та його похідні за сутністю є неорганічний полімер, збудований з тетраедрів SiO₄. У центрі симетричного тетраедру знаходиться атом силіцію, від якого в чотири відповідних напрямки ковалентним полярним зв'язком відходять атоми кисню. Такі ж, окремі тетраедри, з'єднуються один з одним за допомогою загальних атомів кисню з чотирма другими тетраедрами. При подальшому ускладненні структури утворюються замкнуті кільця з 2, 4, 6 тетраедрів, які в свою чергу утворюють безкінечний за трьома вимірами каркас. Щоб зруйнувати такий мінерал, потрібно розірвати безліч дуже міцних кремній-кисневих зв'язків, чим і пояснюється твердість, нелетючість, термостійкість й інші характерні кремнезему і його похідним властивості.

Тетраедри SiO_4 в просторі можуть розташовуватись по різному, внаслідок утворюються різні кристалічні структури SiO_2 . Різновиди кремнезему, що суттєво різняться за структурою, а тому і за фізичними властивостями мають назви кварц, тридиміт, кристобаліт. Зовсім малі відмінності форм кожного з них різняться буквами α , β , γ .

Хімічна активність модифікацій SiO_2 підвищується від кварцу до кристобаліту, тридиміту і особливо до аморфного кремнезему.

У природі часто оксид силіцію зустрічається і у вигляді мінералу **кварцу** – кристалічна форма діоксиду силіцію. Форма кристалів – шестигранні призми з шестигранними пірамідами на основах. При нагріванні до температури 575°C кварц з α -модифікації переходить у β -модифікацію, збільшуючись на 1,5%; при температурі 870°C починає переходити у тридиміт, також значно збільшуючись в об'ємі (табл. 5.1). Температура плавлення оксиду силіцію IV становить 1710°C , при швидкому охолодженні плаву дає кварцове скло, речовину з цікавими властивостями. Розжарене кварцове скло не тріскається при швидкому охолодженні навіть водою, тому, що має дуже малий коефіцієнт розширення. Із кварцового скла виготовляють лабораторний посуд і наукові прилади.

Кварц входить до складу гранітів, пісковиків, звичайного піску, кварцитів, діоритів і, як домішок, багатьох інших мінералів.

Іноді кристали кварцу містять у розчиненому вигляді оксиди деяких металів. У цьому разі вони набувають різноманітного забарвлення. Так, домішка силікату нікелю зумовлює зелений колір кварцу, силікату марганцю – бузкове забарвлення (відомий як мінерал аметист). Темний кварц називається димчастим топазом, є другі коштовні камені кварцу – смарагд, аквамарин й інші. До групи

кварцових мінералів відносять також *опал* – гідратований аморфний кремнезем, *халцедон* – приховано кристалічний різновид кремнезему, *яшма* – мінерал різнокольорового забарвлення, який використовують як декоративний камінь.

Чистий, безбарвний кристалічний різновид кварцу називається гірським кришталем.

Маючи надзвичайно високу опірність дії різних природних фізико-хімічних факторів, кварц є одним з самих стійких і довговічних, наданих землею корою мінералів. Дякуючи таким властивостям, а також його розповсюдженості кварц займає головне місце серед породоутворюючих мінералів виробництва будівельних матеріалів.

Кварцові піски широко використовуються в будівництві, вони стали основною сировиною силікатної, цементної, скляної, керамічної і других виробництв. Звичайно, для кожного виробництва свої стандарти піску. Так, для тонкої кераміки, наприклад, в отриманні якісної порцеляни бажано тонко дрібнити кварц, навіть до залишку не більше 0,4% на ситі де 10000 отворів на см². Пісок також повинен мати не менше 95% кремнезему, а домішок оксиду заліза чи титану не більше 0,2-0,3%, пісок також не повинен бути пилюватим. У той час, для бетонних розчинів пісок з фракціями менше 0,315мм неприйнятний – веде до підвищених втрат цементу.

Родовища чистих пісків на Україні небагаточисленні, так вихід кварцових жил потужністю 0,5-10м відкрито біля Кривого Рогу і на Дніпропетровщині. Є другі, менш потужні поклади піску, велике значення мають і кварцові відходи каолінової промисловості, відходи видобутку і збагачення залізних руд і руд других металів.

Діоксид силіцію складає основу скелетів деяких морських організмів – радіолярій, морських зірок. Відомо також, що він потрібен і присутній в рослинах: від злаків і осоки до пальм і бамбуків. Чим жорсткіше стебло, тим більше в його попелу знаходиться оксиду силіцію. У людському організмі оксид силіцію потрібен практично всюди, більше всього в кістках, шкірі, з'єднувальних тканинах, а також в деяких залозах (між концентрацією Si в питній воді і розповсюдженістю серцево-судинних захворювань простежується зворотна залежність).

Кристалічний оксид силіцію IV дуже твердий, при кімнатній температурі у воді не розчиняється, але у нагрітій воді і під тиском, помітно переходить в розчин.

На кварц не діє жодна кислота, крім фторидної:

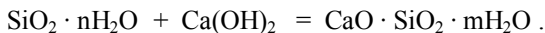
$\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{SiF}_4 + 2\text{HF} = \text{H}_2[\text{SiF}_6]$, така особливість HF використовується в декоративному травленні скла.

Аморфний кремнезем – легкі пористі відкладення і порошки осадового походження, являються органічним залишком діатомітів, радіолярій, та спікул губок, трепел, опока. Більшість родовищ такого кремнезему сформувались мільйони років тому. Нижчі водорості, наприклад, діатоміти добуваючи з води кремнезем, використовували його для побудови своїх панцерів, а відмираючи утворювали діатомітові породи.

Трепел – дуже подібний до діатоміту, але містить аморфний кремнезем не у вигляді мікро-панцерів, а дрібними кульками опалу ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Вважається, що трепел є перевідкладеними породами, вторинними щодо діатоміту.

Опока – порода, утворена внаслідок природного ущільнення трепелу та діатоміту.

Діатоміти володіють високою пористістю, дія їх як активних мінеральних добавок основана на здатності аморфного кремнезему, що в них утримується, зв'язувати вапно при звичайній температурі в низькокоужні силікати кальцію за схемою:



Аморфний кремнезем – речовина в хімічно активній формі, тому і використовується як активна мінеральна добавка в спеціальному пуцолановому цементі, в других в'язучих, наприклад, на основі гіпсу як гідравлічні добавки.

Всі модифікації діоксиду силіцію за природою слабокислотні і вже при кімнатній температурі повільно реагують з лугами або оксидами лужних металів, утворюючи нейтральні *силікати*. У разі нагрівання швидкість реакції зростає, змінюється ступінь реагування:



можливо навіть так: $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$.

У вогняних надрах Землі проходять найрізноманітніші подібні процеси нейтралізації з утворенням силікатів не тільки Ca, але також Mg, Fe, Al, Ti і других металів (за винятком неактивних, таких як Au, Ag і Pt). Земна кора, її оболонка мантії і розплавлена магма, а також Місяць, Марс і Венера складаються з силікатів звичайних металів. Нас оточує світ силікатів, ми залежимо від нього, ми живемо в ньому і природно необхідно вивчати ці матеріали і усвідомлено використовувати їх для спорудження наших житлових будинків, офісних і промислових споруд.

4.4 Природні силікати

Силікати являють собою велику групу хімічних сполук, які складають значну масу природних мінералів. У багатьох випадках саме силікати є найголовнішими природними мінералами як серед осадових, так і серед магматичних і метаморфічних гірських порід.

Природними силікатами є глини, польові шпати, слюди, азбест, тальк тощо. Силікати – компоненти таких гірських порід як базальт, граніт, гнейс, сланці. Переважна більшість природних силікатів є корисними копалинами, які або безпосередньо застосовують як будівельні матеріали, або як вихідну сировину у виробництві цементу (глини, мергелі), шамоту (глини, каоліни), глазурі, скла (глини, польові шпати, пегматити), керамічних виробів (глини, каоліни, польові шпати), вогнетривких матеріалів (азбест, тальк) і інше.

Склад силікатів зображають формулами, в яких записують окремо формулу, наприклад, кислотного оксиду (SiO_2) і формули всіх інших оксидів, що входять до складу силікату, з'єднуючи їх крапками:

$3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - азбест;

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ - монтморилоніт.

Крім змінної кількості води, наприклад, монтморилоніт містить від 3 до 10% MgO і деяку кількість CaO , у зв'язку з чим хімічну формулу монтморилоніту можна записати і таким чином:

$(\text{Mg}, \text{Ca})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

Таблиця 4.1 – Склад і деякі властивості природних і штучних мінералів Si

№ з/п	Мінерал	Хімічна формула	Густина, г/см ³	Темпер-ра плавле. °С (розкладу*)
-------	---------	-----------------	----------------------------	----------------------------------

1	2	3	4	5
1	Кварц	$\alpha\text{-SiO}_2(2,52), \beta\text{-SiO}_2(2,65)$	2,65	1710
2	Тридиміт	$\alpha_{(2,23)}, \beta_{(2,29)}, \gamma_{(2,31)}\text{-SiO}_2$	2,31	1713
3	Кристаліт	$\alpha_{(2,22)}, \beta_{(2,34)}\text{-SiO}_2$	2,34	1714
4	Халцедон	SiO_2	2,50	1713
5	Опал	$\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	2,1	100-250*
6	Олівін	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{FeO}$	3,2	1250-1400
7	Муліт	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	3,3	1810
8	Каолініт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
9	Монтморилоніт	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$		
10	Іліт	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$		
11	Епідот	$4\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot$ $\cdot 3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	3,3	950-1000*
	<u>Піроксени:</u>			
12	Енстатит	$\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	3,2	1400-1450
13	Гіперстен	$\text{MgO} \cdot \text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$	3,4	1180-1320
14	Діопсид	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$		
15	Геденбергіт	$\text{CaO} \cdot \text{FeO} \cdot 2\text{SiO}_2$		
	<u>Амфіболи:</u>	Складні алюмосилікати		
16	Глаукофан	натрію, кальцію, магнію	3,1-	
17	Рибекіт	і заліза	-3,5	
	<u>Лужні</u>			
	<u>польові шпати:</u>			
18	Ортоклаз	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2,57	1185-1250
19	Мікроклін	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2,57	1150-1180
	<u>Плагіоклази:</u>			
20	Альбіт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$	2,68	1100-1250
21	Анортит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	2,76	1290-1340
22	Цельзіан	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$		

Продовження таблиці 4.1

	<u>Цеоліти:</u>			
23	Натроліт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,24	910-950*
24	Десмін	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2,16	800-900*

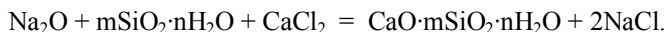
25	Морденіт	$\text{Na}_2\text{O} \cdot$ $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{SiO}_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$	2,15	600-700*
26	Нефелін	$\text{Na}_2\text{O} \cdot (\text{або } \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	2,62	1170-1220
27	Анальним	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	2,25	900±10
<u>Мінерали, що складають</u> <u>промислові відходи</u>				
28	Мервініт		3,15	
29	Монтічеліт	$\text{MgO} \cdot 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	3,05	1400
30	Фаяліт	$\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	4,1	1100-1255
31	Ранкініт	$2(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O} \cdot \text{SiO}_2$	3,0	1500-1550
32	Псевдоластоніт	$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$		1540
33	Кордієрит	$(\alpha\text{-Воластоніт}) \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$	2,65	1400-1450
34	Геленіт	$\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$	3,05	1590
35	Окерманіт	$2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	3,18	1455
36	Діопсид	$\text{MgO} \cdot 2\text{CaO}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$		1390

4.4.1 Силікати лужних і лужноземельних металів

Більшість силікатів – солей силікатної кислоти практично не розчинні у воді. Винятком є силікати натрію Na_2SiO_3 і калію K_2SiO_3 , або запис в такому виді, відповідно: $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ і $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$, які дістали назву розчинного скла. Такі силікати можна добути сплавленням оксиду силіцію IV з лугами або карбонатами відповідних металів: $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SiO}_3$; $\text{SiO}_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$

Водні розчини силікатів натрію і калію (*рідке скло*), володіють особливістю твердіти на повітрі, набуваючи таким чином в'язучих властивостей. Тому застосовуються в будівництві для просочування тканини, виготовлення вогнезахисних фарб, для хімічного зміцнення слабких ґрунтів. Будівельна цегла, або природні камені (піщаник, пористий вапняк) після просочування їх розчинами силікату натрію набувають великої щільності, твердості, вогнестійкості, меншою

мірою піддаються вивітрюванню та мають більшу корозійну стійкість. Із рідкого скла за особливою технологією, підсушуючи його, отримують *силікагель*. У будівництві розчинене скло вживають також як захисне покриття для консервування каменів і захисту пам'ятників від руйнування. Покривання сухої штукатурки концентрованим розчином рідкого скла, «силікатування» надає їй блиску, додає здатності поліруватися й захищає від забруднень, що легко змиваються водою. Силікатування полягає в просочуванні верхнього шару каменю розчином рідкого скла, а після висихання – розчином хлориду кальцію. Відбувається реакція:



Утворений гідросилікат кальцію є практично нерозчинною сполукою, а хлорид натрію, що виділився легко змивається водою.

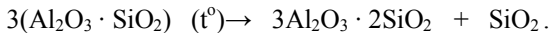
Із силікатів лужних металів, добавкою мінеральних кислот можна отримати драглистий осад – гель *силікатної кислоти* змінного складу. Кислота утворює солі мета-силікатної – $\text{H}_2\text{SiO}_3(n)$, орто-силікатної – H_4SiO_4 та полі-силікатної кислот – $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_3$, $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$. Силікатна кислота відноситься до дуже слабких кислот, навіть слабша карбонатної кислоти. Тому з солей може витискуватися слабким діоксином вуглецю: $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SiO}_3$. Висушені гелі силікатної кислоти мають назву *силікагелі*. Сильно розвинута поверхня їх виявляється гарним сорбентом і тому використовується для освітлення води, або поглинання вологи з повітря, наприклад, в приладах.

4.4.2 Мінерали силікатів алюмінію

Велика кількість Кремнію і Алюмінію в земній корі звичайно утворила значну групу мінералів з цих елементів. Мінерали кремнію, що утримують алюміній поділяються на силікати алюмінію, гідросилікати алюмінію і алюмосилікати.

Силікати алюмінію за формулою $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ зустрічаються трьома мінералами: *силіманітом*, *дистеном* (кіанітом) і *андалузитом*. Другий вид такого ж силікату але з другими стехіометричними коефіцієнтами відображається формулою $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, або $(\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13})$ і зустрічається природним мінералом *муліт*.

Силіманіт, андалузит і дистен мають однаковий хімічний склад, але різну кристалічну будову, внаслідок чого деякі їхні властивості відрізняються. Синтезувати ці мінерали не вдається, тому що при нагріванні всі вони перетворюються в муліт та кристобаліт:



Використовуються ці мінерали для виготовлення високовогнетривких керамічних виробів.

Муліт кристалізується ромбічною системою й утворює прозорі безбарвні подовжені голчасті або волокнисті кристали $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Штучним шляхом муліт утворюється при випалюванні порцелянових виробів та в алюмосилікатних вогнетривах. Муліт є єдиною стійкою і кінцевою при високих температурах сполукою кремнезему з глиноземом, в яку при нагріванні переходять усі мінерали, що утримують Алюміній і Кремній.

Температура плавлення муліту – 1810°C . Кислоти на муліт не діють, за винятком суміші HCl з HF , в розплавлених лугах або солі муліт розкладається.

Присутність муліту в керамічних виробках значно підвищує їх хімічну стійкість, термостійкість, вогнетривкість, механічну міцність, електроізоляційні властивості.

Гідросилікати алюмінію, (водні алюмосилікати) являють собою велику групу мінералів, що входять до складу таких гірських порід, як глини й каоліни. Вони є найголовнішими видами сировинних матеріалів, що застосовуються у виробництві керамічних виробів. За хімічним складом гідросилікати алюмінію складаються з молекул глинозему, кремнезему й води, яка присутня в цих сполуках у вигляді гідроксильних груп. Дисперсність їх досягає порядку 0,001мм і менше. Характеризуються вони набряканням у воді й зменшуються в об'ємі при висушуванні. За відповідної вологості перетворюються в пластичне тісто. При нагріванні гідросилікати алюмінію відщеплюють воду і перетворюються в суміш безводних оксидів з наступною мулітизацією при підвищенні температури.

Серед численних природних гідросилікатів алюмінію особливу увагу привертають ті, що складають основну масу **глинистих сировинних мінералів**. У більшості ці речовини – найбільш дисперсна фракція вивітреної породи (розмір зерен не перевищує 0,005мм), яка є комплексом глиноутворюючих мінералів з високими пластичними властивостями. Головну масу глинистої речовини складають мінерали груп каоліну (каолінит, дикіт, накрит, галуазит і інші), монтморилоніту (бейделіт, бентоніт) та іліту (алофани, гідрослюди) – загальна формула $Al_2O_3 \cdot mSiO_2 \cdot nH_2O$. Цим мінералам властива луската (пакетна) будова кристалічної решітки. Окремі складові решіток мінералу утворені повторюваними шарами з тетраедричних груп $(SiO_4)^{4-}$, де організуючим катіоном є Si^{4+} і октаедричних груп $(AlO_6)^{9-}$, де

організуючим катіоном є Al^{3+} . Іони таких силікатів об'єднуються за рахунок спільних атомів Оксигену, утворюючи довгі ланцюги і просторові решітки полісилікатів.

Каолініт - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Відносно щільна будова кристалічної решітки мінералу утруднює приєднання і міцне утримання великої кількості води, тому при сушінні вільно віддає приєднану воду. Складається каолініт з пластинчатих лусочок тому має вигляд пухкої маси. Чистий каолініт білий але в залежності від домішок може бути забарвленим у жовті і сірі тони. Глини, до складу яких переважно входить мінерал каолініт називаються *каолінами*.

Монтморилоніт - $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. У будову кристалічної решітки деяких різновидів цього мінералу входять також іони Mg^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{3+} , Na^+ . Міжпакетний простір кристалічної решітки монтморилоніту порівняно великий (пакети кристалів можуть розсуватися під дією уклинення молекул води). Тобто, кристалічні ґратки мінералу виявляються рухомими (набухають). У зв'язку з цим монтморилоніт здатен інтенсивно поглинати велику кількість води і дуже набухати, збільшуючись в об'ємі в 10-15 разів, утворюючи легкорухомі водяні суспензії. Таким чином кількість води на молекулу мінералу змінна, але хімічно зв'язаними вважаються тільки 2 молекули води, решта води є адсорбційною. За зовнішнім виглядом монтморилоніт являє собою тонкодисперсну землисту масу білого або сірого кольору, при збільшенні має вигляд тонких лускоподібних мінералів волокнистої будови.

Іліт (гідрослюда) - $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{MgO} \cdot 4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ виявляється продуктом багаторічної гідратації слюди, кристалічні решітки структурно подібні до решіток монтморилоніту. Характерною

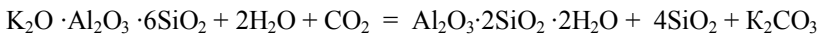
відмінністю цієї групи глинистих мінералів є наявність в їх складі оксидів лужних і лужноземельних металів. У адсорбованому стані вони можуть мати іони K^+ , Na^+ , Mg^+ , Ca^{2+} і PO_4^{3-} , які мають іонообмінні властивості (інколи такі глини використовують для очистки води і других рідин). Гідрослюди за інтенсивністю зв'язку з водою займають середнє положення між каолінітом і монтморилонітом.

Алюмосилікати – сполуки силіцію, в будові яких іон алюмінію Al^{3+} частково заміщує іон силіцію Si^{4+} в тетрадрах і входить до складу з'єднання. У хімічний склад цих сполук входять також оксиди лужних і лужноземельних металів. Алюмосилікати кристалічної будови в природі існують у вигляді окремих мінералів. Деякі з них, наприклад, **польові шпати**, є головними складовими частинами таких гірських порід, як пегматити, граніти, базальти, гнейси тощо. До польовошпатових мінералів відносять: ортоклаз – $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, альбіт – $Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$, анортит – $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, целз'ян – $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$, та інші. Крім згаданих оксидів лужних металів польові шпати можуть інколи утримувати до 2-3% оксидів Rb_2O , Cs_2O . Завдяки великій подібності в будові кристалічних решіток польовошпатові мінерали дуже схильні до утворення змішаних кристалів.

Найголовнішим споживачем польових шпатів є керамічна промисловість, де вони використовуються як плавні при виробництві порцеляни, фаянсу, каналізаційних труб і різної глазури. Крім того, польові шпати знаходять застосування у виробництві портландцементу, скляному виробництві, а ортоклаз іноді

застосовують як калійне добриво, або сировину для отримання солей калію.

Процес каолінізації польових шпатів у природних умовах:



Польові шпати, або їх замітники замішують у керамічні маси для утворення на початку випалу розтопленої склоподібної фази, яка виявляє себе потрійним чином: по-перше, розчиняє інші складові частини маси, по-друге, надає пластичність матеріалу за температури випалу і робить його здатним у деякій мірі протистояти деформуючим зусиллям на час випалу і, у -третє, спричиняє кристалізацію нових кристалічних фаз.

У стародавньому Китаї, саме присутність польових шпатів у глинистій масі в процесі виготовлення порцеляни була секретом китайських гончарів. Виготовлені другими майстрами керамічні вироби без добавок подрібненого каменю «пентусе» – польових шпатів, були звичайною пористою непросвічуваною керамікою, хоч і білою.

За хімічним складом природними алюмосилікатами, крім польових шпатів, є також *слюди* – породоутворюючі мінерали багатьох вивержених осадових порід, вміст їх у земній корі сягає 3,8% від її маси.

Слюди – мінерали, які належать до групи водних алюмосилікатів шаруватої структури. Вони здатні розщеплюватися на тоненькі листочки з рівною і гладкою поверхнею. Природні слюди поділяються на підгрупи – магнезійно-залізисті (флогопіт й інші), мусковіти й лепідоліти.

Флогоніт $K_2O \cdot 6MgO \cdot Fe_2O_3 \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ – різновид слюди має в своєму складі деяку кількість оксидів заліза і магнію, тому і належить до магнезійно-залізистих. Від кількості домішок оксидів заліза, титану і мангану, присутніх в його складі, флогоніт зустрічається сріблястим, золотистим або чорним. Родовища флогоніту за своїм ґенезисом (тобто структурною будовою) пов'язані з магнезійними кристалічними паросланцями, в яких переважно утримуються доломітизовані вапняки й діопсидові породи.

Мусковіт (назва від «Московії» - колишня назва Росії, де вперше знайшли мінерал) $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, відноситься до калійної слюди, прозора, колір має від світло-рожевого до бурого, або червоного. Родовища мусковіту зазвичай пов'язані з гранітними пегматитами.

Лепідоліт (назва від грецького слова «лепіс» – луска)

$K_2O \cdot 2Li_2O \cdot 2F \cdot Al_2O_3 \cdot 8SiO_2 \cdot 2H_2O$ – використовується як сировина в отриманні літію. Оксиду літію в лепідоліті до 6%.

Біотит. $K(Mg, Fe, Al)_{3-2,5} [AlSi_3O_{10}](OH, F)_2$ – залізисто-магнезійна слюда, відрізняється від іншої слюди своїм темним забарвленням. Мелений різновид слюди *біотит* використовується для сухого змащування, особливо при терті частин з дерева.

Вермикуліт. Бронзово-жовта залізисто-магнезійна слюда, містить велику кількість кристалізаційної води і мало лугів. Цей різновид слюди виявляє здатність спучуватись при нагріві і тому є гарним теплоізоляційним і звукопоглинаючим матеріалом (авіадвигуни, кінопроектори, добавка в бетони).

Наявність у кожній із слюд винятково цінних властивостей – високої електричної стійкості, механічної міцності, гнучкості, хімічної

стійкості, вологостійкості і термостійкості надає їм широку можливість використання в різних галузях промисловості і в першу чергу, в електро- і радіотехніці.

4.4.3 Силікати магнію

Азбест – силікат волокнистої структури, який при механічному подрібненні розпадається на тонкі волокна, що є кристалами моноклінної будови. Чудовий взірець волокнистої за структурою природної полімерної сполуки Магнію, Силіцію, Оксигену і деяких інших елементів. Армвані волокном азбесту виробі з цементу і других в'язучих, мають багато корисних властивостей. Але низка країн підтримує антиазбестову компанію, яка спирається на кон'юктурні міркування заміни природного матеріалу штучним волокном.

За мінералогічними ознаками азбест поділяють на дві групи: амфіболовий і серпентиновий.

Азбест, який належить до групи *амфібола* має різновиди:

амозит - $5\text{MgO} \cdot 18\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 25\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

актиноліт – $(\text{Mg}, \text{Fe})_7 [\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2 \cdot [\text{OH}]_2$,

тремоліт-азбест (блакитний) $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,

рогова обманка $(\text{Na}, \text{Ca})_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe}, \text{Al})_5 \cdot [(\text{Si}, \text{Al})_4\text{O}_{11}]_2 \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$,

колір має від зеленого до коричневого і чорного.

Амфібол – азбест $2\text{Na}_2\text{O} \cdot 6(\text{Fe}, \text{Mg}) \cdot 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 17\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ відрізняється від звичайного азбесту високою кислотостійкістю.

Азбестна руда другого мінералогічного складу, яка має прожилки мінералу хризотил-азбесту, за сутністю є гідросилікатом магнію і хімічним складом подібним до *серпентину*: $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot$

$2\text{H}_2\text{O}$ колір має білий, зелено-жовтий, бурий. Волокно хризотил-азбесту не кислотостійке, такий азбест, навпроти, стійкий до лужного середовища. Магній, що входить в кристалічну решітку азбесту при взаємодії з кислими водами переходить в розчинну сіль, яка вимивається з кремній-кисневого скелету.

У виробках у суміші з портландцементом дією продуктів гідратації клінкерних фаз в азбесті зменшується кількість магнію в кристалічній решітці хризотил-азбесту, з'являються іони Ca^{2+} , K^{1+} . Зміна хімічної формули мінералу радикально змінює фізико-хімічні властивості його, за суттю утворюється силікатно-кисневе волокно, яке не являється хризотил-азбестом. Тому за біологічною активністю і канцерогенністю хризотил-азбест значно менш небезпечний у використанні порівняно з амфіболовим азбестом.

Товарний азбест – продукт збагаченої азбестової руди. Завдяки вогнестійкості (до 700°C) із азбестового волокна виготовляють ізоляційні та вогнетривкі прокладки, тканини й обмотки.

Волокна азбесту містять у собі величезну кількість мікротріщин, що в багато разів збільшує загальну поверхню. Завдяки цьому азбест має високі адсорбційні властивості.

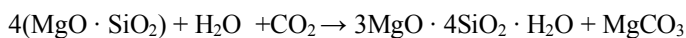
З волокна довжиною більш ніж 8мм (текстильний азбест) виготовляють фільтри, брезенти, захисні костюми.

Середньоволокнисті сорти азбесту використовують як сировину при виготовленні вогнестійкого і теплоізоляційного азбестового картону, паперу й шиферний лист.

Дрібноволокнистий азбест використовують як наповнювач і армуюча добавка для покращення міцності, теплостійкості, пластичності, вогнестійкості, зносостійкості, а також електро- і

шумоізоляційних властивостей. Утворює міцний зв'язок з цементом, полімерами, бітумом, відрізняється довговічністю в жорстких умовах експлуатації. Порошкоподібний азбест застосовують у виробництві покрівельного матеріалу (товстого шиферу), азбестоцементних плит, труб.

Т а л ь к (стеатит) $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, – силікат магнію, мінерал, що володіє здатністю прилипати до гладкої поверхні, м'який, жирний на дотик, має низьку твердість, розщеплюється. Промислове значення мають смуги та лінзи родовищ тальку і талькового каменю, утворених при талькуванні карбонатних порід (доломіти, магнезити, силікати магнію), наприклад, дією води і оксиду карбону:



Тальк-гідрофобна, вогнетривка речовина, має високу хімічну стійкість до сильних кислот і лугів. Лише плавикова кислота на холоді і концентрована сульфатна при кип'ятінні розкладають його. Висока кислотостійкість дає можливість використовувати його як практичний матеріал для виготовлення підлоги і поверхні столів у хімічних лабораторіях.

Вогнетривкість та термостійкість тальку дають можливість виготовляти з талько-глинистих мас спеціальні керамічні вироби, газові горілки, електричні ізолятори, талькову цеглу.

4.4.4 Залізисто-магнезальні силікати

Мінерали цієї групи мають темний колір. Найпоширенішими з них є *авгіт*, *олівін*, *рогова обманка*. Відрізняються високою істинною густиною $3,2-3,5\text{г/см}^3$, ударною в'язкістю, мають малу крихкість.

Авгіт – складний залізо-магнезіальний силікат, має досконалу спайкість (здатність розколюватись на пластини при ударі по певних поверхнях), силікат темно-зеленого або чорного кольору зі скляним блиском.

Олівін – мінерал оливково-зеленого кольору, має скляний блиск і недосконалу спайкість.

Рогова обманка – складний алюмосилікатний залізо-магнезіальний силікат зеленого, темно-бурого коричневого або чорного кольорів зі скляним блиском і досконалою спайкістю.

4.5 Штучні силікати

Завдяки електронному мікроскопу вдалося роздивитись будову шарів кристалічної ґратки глино-утворюючих мінералів і пояснити їх пласку лускувату форму часток.

Шаруватість, тонка дисперсія глинистих матеріалів надає глині пластичність, здатність формуватися і зберігати форму. Чим менші кристалики глинистих матеріалів, тим більша їх загальна поверхня і тим вища їх спорідненість до води. Але все ж головною причиною активного намочування глини є вихідна нерівномірність позитивних і від'ємних іонів у кристалічній решітці. Виявлено, що сумарний поверхневий заряд часток мінералу від'ємний, а тому здатний притягувати до своєї поверхні і адсорбувати на ній різні позитивні іони. Це, можливо, всюдиприсутні катіони лужних і лужноземельних металів, що входять до гірських порід, або іони металів, що знаходяться у воді, в якій завжди розчинені різні солі. Тобто, поверхня глинистих часток постійно покрита залученими позитивними іонами. Іони ці можуть обмінюватись, або в свою чергу притягувати молекули

води, утворюючи гідратні оболонки. Тому поверхня часток глини, яку частково замочити, миттєво вся покривається тонким шаром води. Вода також проникає у середину цих часток. Така взаємодія веде до того, що глина набухає, а її найменші частки отримують можливість легко плинути одна за одну. Зволожена глина стає м'якою й пластичною.

Поглинають воду всі глини, але по різному, У каолініті вода всочується між силікатними шарами, що веде до збільшення його об'єму. Нагрівання чи сушка насиченого водою каолініту дає усадку структури і виріб у міру висихання розтріскується.

Другий глинистий мінерал, наприклад, бентоніт $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot nH_2O$ вільно поглинає воду всім об'ємом структури, що обумовлює набухання маси до драглистої консистенції. А найбільш прийнятна для кераміки глина – суміш каолініту і бентоніту (каолініт набухає, набуваючи диспергування в гелі бентоніту). Ця пластична маса твердіє (тужавіє) після формування без усадки. Для зниження до мінімуму розтріскування за час сушки і усадки, глинисті матеріали розчиняють дрібнозернистим кварцовим піском, що надає виробам пористість. З такої глиняної маси, або з суміші її з другими мінеральними добавками шляхом подрібнення, формування, сушки і випалу при температурах 900-1450°C отримують різні штучні силікатні вироби і матеріали.

4.5.1 Керамічні матеріали

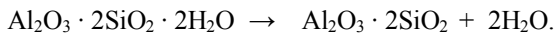
Керамікою називають матеріали і вироби, виготовлені з вогнетривких речовин, наприклад з глини, карбідів, оксидів, нітридів і других бінарних і складних з'єднань різних елементів.

Кераміка – самий давній з усіх відомих штучних кам'яноподібних силікатних виробів. Найдавніші зразки керамічної цегли вироблені понад 5 тисяч років. Руїни будівель, храмів, гробниць з керамічної цегли знайдені археологами на території Стародавнього Єгипту датуються III тисячоліттям до н.е. На території України також знайдена кераміка III-II тисячоліття до н.е. (трипільська культура), збереглися історичні пам'ятники Київської Русі (X-XIст.). Довговічність і простота виготовлення керамічних матеріалів забезпечили їм одне з перших місць серед інших будівельних матеріалів.

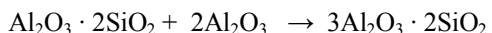
Для виготовлення кераміки особливо важливі дві властивості глини: їх здатність набухати і ставати пластичними, що дає можливість сформувати виріб, а також здатність втрачати після випалу пластичність і, зберігаючи форму, перетворюватись необоротно в щільний і твердий камінь.

Остання і головна стадія виготовлення кераміки – випал.

Що ж відбувається з глиною при нагріванні, чому вона стає міцною, твердою і втрачає здатність розмокати у воді? Глинисті матеріали, як гідросилікати алюмінію утримують значну кількість води, яка входить в кристалізаційні ґрати цих мінералів і зовсім не виводиться при сушці (кристалізаційна вода). Це відбувається при випалі у відносно вузькому інтервалі температур. Саме при «червоному розжарюванні» – 527°C глинисті матеріали і основний мінерал глини – каолінит руйнуються, перестають бути глиною, відбувається термодинамічний розклад каолініту на мета-каолінит і воду:



Подальший нагрів вище 962°C спричиняє перебудову кристалічних решіток оксидів алюмінію і кремнію, субстанція маси починає виділяти тепло, йде саморозігрівання. Утворюється нова, вже згадувана, дуже важлива хімічна сполука силікату алюмінію *муліт* – кристалічне новоутворення, яке істотно впливає на міцність та термостійкість керамічних виробів:



Подальший нагрів сприяє наступним фізичним і хімічним перетворенням.

Підвищення температури до 1200-1250°C спричиняє зміни в аморфному кремнеземі, що залишився після утворення муліту. Кремнезем кристалізується до α -кристобаліту, утворюється кубічна сингонія діоксиду кремнію, тобто кристали з однаковими кутами за трьома координатами. Кристобаліт перешкоджає спіканню керамічної маси, розрихлює утворюваний черепок, знижує термічну стійкість і підвищує водопоглинення готових виробів. Негативний вплив кристобаліту можна послабити добавками польових шпатів, які збільшують кількість склофази, що розчиняє кристобаліт.

У гідрослюдних та монтморилонітових глинах при випалюванні в інтервалі температур 800-1200°C утворюються шпінелі, які при 1300°C розчиняються в скляному евтектичному розчині.

Відомо, що температура плавлення будь-якої чистої речовини знижується з введенням домішки, незалежно від того має домішок більшу чи меншу температуру плавлення. Такий ефект зниження температури плавлення суміші називається *евтектичним*. Тому будь-яка суміш силікатів починає розм'якшуватись вже при «яскраво-червоному розжарюванні» – 1300°C. У цих умовах силікати з

найменшою температурою топлення (зазвичай завжди присутні силікати натрію і калію) швидко переходять у рідку фазу, захоплюючи речовини з більш високою температурою топлення. Суміш розтоплених силікатів – це найпотужніший розчинник; при 1300⁰C окислює метали, розчиняє оксиди – глинозем Al_2O_3 ($t_{\text{топл.}}2015^\circ\text{C}$), діоксид силіцію SiO_2 ($t_{\text{топл.}}1710^\circ\text{C}$), переводить в розчин силікати, наприклад, природний силікат алюмінію $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($t_{\text{топл.}}1920^\circ\text{C}$). Тобто, вже при 1300⁰C утворюється помітна кількість розтопленої маси. Кристалічна речовина намочується цим розчином, стягується і склеюється ним, йде усадка виробу. Утворюється склоподібна маса в якій є домішки діоксиду силіцію, дрібні голчаті кристалики муліту і небагаточисельні бульбочки газів. Газова фаза керамічного черепку залишається в закритих порах, які завжди є в матеріалі. Причина її утворення різна: захоплення розтопленою масою повітря доквілля, газоподібні продукти, які утворилися під час гідратації, декарбонізації, або розкладу сульфатів та інших матеріалів, окиснення органічних залишків у сировині. Значна наявність пор істотно погіршує механічну міцність виробів.

Мулiт є головна кристалізаційна фаза кераміки – технологічно сформовані, тугоплавкі і стійкі кристали надають міцність і багато других цінних якостей глиняній кераміці. Через 1-2 години випалювання закінчується, вироби охолоджують і отримують щільну, міцну і, дзвінку при ударі кераміку.

Для різної кераміки використовують різні гатунки глин, різну температуру випалювання. З найбільш легкоплавких глин і суглинків, та ще й забруднених оксидами заліза, виготовляють червону цеглу і черепицю, випалюють при 900-1100⁰C. Глина, що утримує багато

оксиду алюмінію тугоплавких і вогнетривких глинистих матеріалів, наприклад магнезит і кварцити, використовується у виготовленні шамотних вогнетривів, а випалювання виконується при температурі 1300-1400°C. З відносно чистої глини отримують кераміку для облицювання, а з більш чистої – фаянс, сантехнічні вироби, півпорцеляну, посуд. Кераміка ця повинна мати обмежене водопоглинення, бути більш щільною. Тому, після випалювання вироби покривають тонким шаром неприродного скла – глазур'ю, температура випалу 1300-1400°C. Зовсім чиста біла глина в суміші з польовим шпатом і каоліном йде на виготовлення порцеляни – самого шляхетного різновиду кераміки. Просвічуваність черепка зростає зі збільшенням кількості склоподібної фази та зі зменшенням вмісту муліту.

В наш час розвивається ще одна важливіша й цікавіша галузь кераміки – технічна кераміка. Для радіо - і електротехніки, хімії, атомної енергетики, приладобудівництва, побудови космічних ракет й іншого потрібно багато різних матеріалів, часто з небаченими раніш унікальними особливостями. У багатьох випадках такі особливості може надати лише технічна кераміка.

Тому кераміку почали виробляти з сотень нових речовин і самими різноманітними методами (чисті оксиди алюмінію, кальцію, магнію, діоксиди цирконію, торію тощо). Крім того технологія кераміки стає наукою – надто складні явища спостерігаються в технології кераміки. До цього часу недостатньо зрозумілі всі деталі процесів, що проходять при випалі глини. Вивчення реакцій між силікатами, зв'язок їх особливостей зі складом вихідної сировини і зараз вважається дуже складним дослідженням.

4.5.2 Скло, ситали

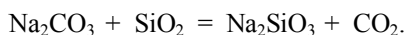
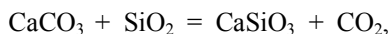
Скло – прозорий безбарвний або забарвлений крихкий матеріал. Визначається скло зараз як аморфні тіла (не мають кристалічної будови), які отримують переохолоджуючи розплав (охладження до температури нижчої, ніж температура твердіння), незалежно від хімічного складу і температури твердіння, та які мають в результаті поступового зростання в'язкості механічні властивості твердих тіл, причому процес переходу з рідинного стану в твердий склоподібний, повинен бути зворотним.

Найбільш розповсюджене силікатне скло, головним компонентом якого є оксид кремнію (можуть бути присутні другі, крім Si^{4+} склотвірні катіони – Al^{3+} , Ge^{4+} , B^{4+} , P^{5+} та інші) у порожнинах кисневого поліедру (багатогранника). Регулюють властивості скла присутні також катіони – модифікатори (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{2+} і інші). На відміну від речовин, що мають кристалічну будову, скло не має чіткої температури плавлення і твердіння. При нагріванні скло пом'якшується, поступово переходячи в рідкий стан. При охолодженні розплавленого скла твердіння його також проходить поступово.

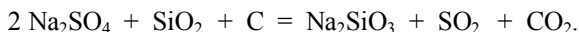
Скло, як будівельний матеріал відрізняється довговічністю, високою стійкістю до дії вологи, сонячної радіації, перепаду температур, морозостійкістю, незаймистістю, твердістю. Основними оптичними показниками скла є: світлопропускання (прозорість), світлозаломлення, відбиття світла і світлорозсіювання. Прозорість скла пов'язана з розміром його мікрочасточок, зародків кристалів, які менші довжини півхвилі видимого світла (соті частка $\mu\text{м}$), і близькістю показників їх заломлення до склоподібної фази. Звичайне

силікатне скло добре пропускає всю видиму частку спектру (коефіцієнт направленого пропускання світла сягає його значення 0,89), але зовсім не пропускає ультрафіолетові та інфрачервоні промені.

Звичайне будівельне силікатне скло, а також скло з якого виготовляють світлопрозорі вироби й конструкції: склоблоки, склопрофілі, склопакети, склотруби складається головним чином з силікатів натрію і кальцію, сплавлених з діоксином кремнію. Склад такого скла приблизно виражається формулою $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$. Вихідним матеріалом для його отримання слугує білий пісок, сода, вапняк або крейда. При сплавленні цієї суміші протікають наступні реакції:



Часто соду замінюють сульфатом натрію Na_2SO_4 і вугіллям. Вугілля відновлює сульфат натрію в сульфід натрію Na_2S , який вступає в реакцію з піском, утворюючи силікати натрію:



На практиці, сировинною масою для виробництва скла зазвичай є багатокомпонентна шихта, утримуюча крім склоутворюючих оксидів різні добавки. Кожний з оксидів накладає свої особливості на формування в процесі варіння, тих чи інших властивостей скла. Оксид натрію, наприклад, прискорює процес варіння, знижуючи температуру плавлення шихти, але зменшує хімічну стійкість скла. Оксид калію надає блиск і покращує світлопропускання. Оксид кальцію покращує хімічну стійкість скла. Оксид алюмінію підвищує міцність, термічну й хімічну стійкість скла. Заміна частини SiO_2 борним ангідридом B_2O_3

підвищує швидкість скловаріння, надає склу твердість, перетворює його в більш стійкий до хімічних впливів і малочутливий до різких змін температури матеріал. Для отримання оптичного скла і кристалю в шихту вводять оксид свинцю, який надає «важкому склу» велику променезаломлюючу властивість.

Виготовлення й формування скляних виробів на протязі тисячоліть (скло відоме 3-4 тисячі років) виконували вручну. Значно ефективніше в наш час працюють машини, виготовляючи листове скло, труби, стержні, скляне волокно, масивні відливки і багато іншого методами пресування, відливання, прокатки, видування і витягування виробів із скляної маси.

Для покращення низки механічних властивостей скла його піддають деяким додатковим обробкам. Так, *відпал* відформованих, ще гарячих виробів виконується для запобігання утворенню в них внутрішніх нерівномірних напруг. Виріб витримують на протязі деякого часу при температурі близькій температурі розм'якшення скла, а потім повільно охолоджують за визначеним режимом.

Загартування скла призначене для утворення в масі виробу сильної, рівномірно розподіленої напруги. Загартований скляний виріб термічно й механічно значно більш міцний відпаленого, використовують його для скління вікон вагонів, автомобілів та літаків. Щоб закаляти листове скло його попередньо нагрівають до 600-650°C, а потім швидко охолоджують рівномірним обдуванням повітрям.

До холодної обробки скла відноситься його *різання, свердління, та шліфування*.

Розповсюджені методи *хімічного травлення* скла фтористим воднем, розчином фторидної кислоти, або її солями, поверхня виробу

стає матовою. Старовинний спосіб оздоблення посуду – *малювання* на склі муфельними фарбами (суміш легкоплавкої глазури та фарбників) з подальшим випалом.

Основою хімічного способу *золочення й сріблення* скла являється осадження на поверхні виробу колоїднодисперсних часток металу при його відновленні з розчину солей. Сріблення, а також алюмініювання широко використовується у виробництві дзеркал.

Ситали – силікатні полікристалічні матеріали, отримані направленою кристалізацією скла спеціальними речовинами (каталізаторами процесу) в об'ємі відформованого виробу.

Склоподібний стан речовини скла термодинамічно нестійкий. Скло існує лише дякуючи тому, що в процесі охолодження розплавленого скла його в'язкість підвищується дуже швидко, настільки, що кристалізація не встигає відбутися. Додаючи у вихідну суміш для варіння скла добавки, які пришвидшують кристалізацію, а також змінюючи параметри процесу, можна отримати склокристалічний матеріал – *ситали*. За своєю структурою ситали виявляють собою масу із дрібних кристаликів запаяних плівкою незакристалізованого скла.

На відміну від звичайного скла, властивість якого визначається його хімічним складом, для ситалів вирішальне значення має структура і фазовий склад. Причина цінних властивостей ситалів полягає в їх винятковій дрібнозернистості, майже ідеальній полікристалічній структурі. Властивості ситалів ізотропні (однакові фізичні властивості у всій масі).

Усадка матеріалу при його кристалізації незначна. Велика абразивна стійкість надає ситалам малу чутливість до поверхневих

дефектів. Теплопровідність, внаслідок підвищеної щільності перевершує скло. Ситали в 9 разів міцніші звичайного скла, твердіші сталі, витримують температуру до 1000°C. Термічна стійкість і нечутливість до теплових ударів забезпечується дуже малим коефіцієнтом термічного розширення.

Технологія ситалів включає стадії варіння скла, формовки виробів і спеціальної термічної обробки. Технічні ситали отримують на основі спеціальних штучних шихт добавками кристалізуючих фаз із заданими властивостями. Для термостійких ситалів такими добавками є мінерали *кордієрит* $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$, *евкринтум* $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; для високоміцних *шпінель*, *муліт* $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$; для діелектричних *діонсид* $\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$. Такі добавки (до 1,5% маси скла), є каталізаторами і центрами кристалізації скла. Тобто, отримання ситалів відбувається із урахуванням заздалегідь планованих властивостей. Такі можливості вибору заданих властивостей визначають широкий спектр використання цих кристалічних матеріалів.

У будівельній практиці ситали використовуються в якості облицювального матеріалу, елементів панелей, у конструкціях промислових споруд, що пропускають світло. Незамінні ситали і у побуті, з них виготовляють жаростійкий господарський посуд, каструлі, жаровні. Велике розповсюдження матеріалу в хімічному машинобудуванні, наприклад, при покритті склом металевої поверхні для захисту від корозії або окиснення при підвищених температурах. На підприємствах хімічної, коксохімічної і нафтопереробної галузей промисловості використовують ситалові труби, ємності.

Літійово-алюмосилікатна склокераміка разом з барій-алюмосилікатним склом використовується як наповнювач у матеріалах пломбування зубів.

Крім перерахованих видів скла, велике значення має скло, виготовлене безпосередньо з розплавленого в електричній печі кварцу. Важливі властивості такого кварцового скла, це пропускання ультрафіолетових променів, які звичайне скло затримує і малий коефіцієнт його термічного розширення. Тобто, таке скло, навіть розжарене, можна опускати в холодну воду без його можливого розтріскування.

4.5.3 Портландцемент

Портландцемент є важливий сучасний в'язучий будівельний матеріал. Отримують шляхом тонкого здрібнення клінкеру з гіпсом і добавками. При замішуванні з водою утворює зручне в обробці тісто, здатне тверднути у воді і на повітрі. Портландцемент широко використовується для цегляної і кам'яної кладки, для штукатурних робіт, виготовлення бетону і залізобетону, в будівництві самих різноманітних виробів і споруд.

У якості основних компонентів цементного клінкеру зазвичай розглядають чотири мінерали: три- і двокальцієві силікати, трикальцієвий алюмінат і алюмоферит кальцію – головні сполуки систем силікатної технології (таблиця 4.2). За умовами промислового виробництва кожний з цих мінералів формується в якості твердих розчинів і є в сутності фазою зі змінним складом, яка залежить від природи вихідного матеріалу й режиму термічної обробки.

У дійсності вказані силікати кальцію не є чистими фазами, в цементі, крім головних оксидів у твердому розчині міститься невелика кількість домішок оксидів других металів: MgO, TiO₂, Na₂O, K₂O, Mn₂O₃ і інші.

Трикальцієвий силікат – C₃S, один з головних сполук у хімії й технології силікатів CaO - SiO₂, C₃S виявляється головним цементним мінералом, що входить в склад вогнетривів, шлаків. Специфічність структурних особливостей трикальцієвого силікату – великі розміри елементарних отворів у кристалі молекули, нерегулярна координація атома Кальцію, наявність порожнин у структурі, складний поліморфізм, дефектність решітки, схильність до утворення багаточисельних й різноманітних твердих розчинів. Плавиться інконгруентно при 2070°C (близько цієї температури), утворюючи CaO і рідину плаву. C₃S – (аліт) швидкоотвердіюча гідралічна речовина високої міцності.

Таблиця 4.2 – Складові цементного клінкеру

№ з/п	Клінкерний мінерал	Склад і відносна частка мінералу, %	Скорочене позначення
1	Трикальцієвий силікат (аліт)	3CaO · SiO ₂ 45 – 60.	C ₃ S
2	Двокальцієвий силікат (беліт)	2CaO · SiO ₂ 15 – 35.	C ₂ S
3	Трикальцієвий алюмінат	3CaO · Al ₂ O ₃ 4 – 14.	C ₃ A
4	Чотирикальцієвий алюмоферит (змінного складу)	4CaO · Al ₂ O ₃ · Fe ₂ O ₃ 10 – 13.	C ₄ AF

Двокальцієвий силікат C₂S, також один з головних сполук системи CaO – SiO₂, а разом з C₃S головний цементний мінерал, він також присутній в шлаках і вогнетривах. У промислових масах двокальцієвий силікат завжди містить домішки. За своєю структурою і

в залежності від поліморфної форми подібний до природних мінералів: глазериту, бредигіту, ларніту або олівіну. Плавиться при 2130°C. Найбільш характерною особливістю двокальцієвого силікату є його складний поліморфізм, схильність до утворення багаточисельних поліморфних модифікацій. Двокальцієвий силікат C_2S (беліт) – повільнотвердіюче гідралічне в'язуче середньої міцності.

Значну частину проміжної фази портландцементного клінкеру складають алюмоферити кальцію (C_4AF), що утворюють тісні проростання з твердими розчинами трикальцієвого алюмінату. Алюмоферити кальцію за суттю також тверді розчини, що утворились системою $CaO - Al_2O_3 - Fe_2O_3$ між $2CaO \cdot Fe_2O_3$, $5CaO \cdot 3Al_2O_3$ і CaO . Граничний склад твердого розчину виражається формулою $8CaO \cdot 3Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ і синтезується при дотриманні стехіометрії оксидів, ретельній гомогенізації, повному розтопленні вихідної шихти і повільному охолодженню розплаву.

Трикальцієвий алюмінат - C_3A в промислових масах присутній в невеликих кількостях як твердий розчин з другими компонентами цементного клінкеру. $3CaO \cdot Al_2O_3$ є матрицею для утворення твердих розчинів з багатьма домішками інших компонентів. Тверді розчини цього мінералу складають одну з фаз проміжної речовини клінкеру. Плавиться мінерал при 1542°C з утворенням CaO і рідкої фази. У залежності від кількості домішки, хімічної природи і термічної обробки твердих розчинів мінерал може бути у вигляді кубічної, ромбічної й тетрагональної модифікації або суміші їх. Трикальцієвий алюмінат твердіє швидко, але має малу міцність.

а) Отримання портландцементу.

Процес приготування сировинної суміші має наступні операції – видобуток вапняку, піску, глини, гіпсу, подрібнення, дозування, змішування сировинних компонентів, за необхідністю – корегуючі добавки. Виробництво цементу може бути організовано сухим, мокрим та комбінованим способами.

Сухий спосіб виробництва полягає у подрібненні й ретельному перемішуванні сухих або попередньовисушених сировинних матеріалів. Використання цього способу є доцільним при застосуванні однорідних за складом та структурою вапняку та глини вологістю від 10 до 15%.

Мокрий спосіб виробництва доцільно застосовувати, якщо вихідна м'яка сировина (крейда, глина) має значну вологість. Вихідні компоненти подрібнюють і змішують з великою кількістю води – 36-42% від маси сухої речовини до утворення рідко-текучої маси у вигляді суспензії.. Мокрий спосіб дає змогу знизити енергоємність процесу подрібнення, полегшити транспортування й перемішування сировинної суміші, проте витрати палива на її випалювання в печі в 1,5-2 рази більші, ніж при сухому способі.

Комбінований спосіб передбачає підготовку сировинної суміші з отриманням шламу, який потім зневоднюють до вологості 16-18% та переробляють на гранули. Реалізація цього способу виробництва, порівняно з мокрим, дає змогу економити 20-30% палива.

Отримана після високотемпературної обробки, вихідна суміш карбонатних кремнеземистих і глинистих гірських порід називається *клінкером*, що є основною складовою портландцементу.

Сировина для виробництва портландцементу головним чином складається з карбонатних гірських порід, це приблизно до 70% оксиду кальцію CaO , до 25% кремнезему SiO_2 , до 8% глинозему

Al_2O_3 , оксиду заліза Fe_2O_3 до 6%, а також незначна кількість других домішок. Можливе використання металургійних шлаків або глинистого мергелю – природної суміші карбонатних й глинистих порід. Гіпс до складу портландцементу вводять для регулювання строків тужавіння й підвищення міцності.

Для інтенсифікації процесу випалу в сировинну суміш вводять також добавки – речовини мінералізатори, які пришвидшують процеси утворення різних мінералів цементу. Найбільший ефект дає довантаження 0,5-1,0% *плавикового шпату* CaF_2 . Присадка з фториду кальцію знижує температуру топлення і в'язкість рідкої фази в зоні спікання, що збільшує засвоюваність вапна в клінкері.

Схема послідовності технологічних умов (ділянки параметрів випалу), а також фізичних і хімічних перетворень вихідної суміші гірських порід на протяжні всього процесу утворення клінкеру.

Ретельно дозовану вихідну суміш подрібнюють і завантажують у довгу (більше 200м), з частковим нахилом, обертову піч. Для обігріву печі використовують вуглецевий пил, або газ. Температура в печі підвищується від вихідного отвору за напрямком надходження сировини (проти течії) і сягає за центральною частиною 1400-1500°C.

1. Сировинна суміш на початку печі піддається дії високої температури вихідних газів і швидко нагрівається до 100°C.

Просуваючись за нахилом, суміш втрачає вологу і підвищує в'язкість. Частина печі, в якій вихідна суміш висушується, називається ділянкою сушки.

2. Далі, після повного висихання, температура суміші зростає, на цій ділянці печі починаються хімічні реакції: вигоряють органічні

речовини, йде дегідратація каоліну й інших глинистих мінералів, вихідна суміш розсипається. Температура початку дегідратації глинистих мінералів – 450°C, а частина печі з цими процесами називається дільницею дегідратації.

3. Подальше просування в похилій печі маси й підвищення її температури сприяє розкладу вапняку і початку реакції у твердому стані між утвореним оксидом кальцію й складовими глини. Процес декарбонізації вапняку спочатку протікає повільно, а вже при 900°C завершується практично повністю. Частина печі, в якій відбувається розклад вуглекислого кальцію, називається дільницею декарбонізації. На цій дільниці температура обпаленого матеріалу 900-1200°C.

4. Просування в печі матеріалу і збільшення його температури пришвидшує реакцію між вапном й глинистими складовими. Утворюються силікати алюмініїв й феритів кальцію. Реакція утворення цих сполук екзотермічна, проходить з виділенням тепла, а частина печі з цими процесами називається екзотермічною дільницею. З протіканням реакції у твердому стані порошкоподібний матеріал перетворюється у відносно великі шматки.

Утворення окремих складових маси відбувається приблизно в наступній послідовності: при температурі біля 1000°C весь глинозем входить в сполуку – $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, кремнезем також реагує при цій температурі з вапном – $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, утворюється також невелика кількість $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Подальше збільшення температури маси до 1200°C пришвидшує реакцію і утворення двокальцієвого силікату закінчується.

Однокальцієвий алюмінат ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) насичується більше вапном і переходить спочатку до $5\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, а потім до трикальцієвого алюмінату – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Оксид заліза дає

чотирикальцієвий алюмоферит – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, або $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Надлишкове вапно залишається вільним.

За температурою 1300°C всі згадані реакції закінчуються, а в складі випаленого матеріалу можуть бути: C_2S , C_3A_3 , C_3A , C_4AF , C_2F , CaO , MgO й низка домішок.

5. Матеріал, що пройшов екзотермічну дільницю печі сягає дільниці спікання. Тут проходить часткове плавлення матеріалу, а тому утворюється рідка фаза. Температура на цій ділянці печі $1420\text{--}1450^\circ\text{C}$. Спікання маси починається вже при 1300° і продовжується до ділянки з температурою 1450° , далі, охолоджуючись, продовжує спікатись до температури 1300°C . Тобто, спікання відбувається в інтервалі температур $1300\text{--}1450\text{--}1300^\circ\text{C}$. Щоб отримати клінкер належної якості, необхідно витримати матеріал за вказаних температур певний час, у відповідності з розміром гранул маси і температури на дільниці спікання. Найбільшою міцністю володіє цемент, виготовлений з клінкеру, що має добре сформовані кристали аліту $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ невеликих розмірів.

Високонасичені вапнним сировинні суміші утворюють клінкер, що утримує деяку кількість вільного, не засвоєного в процесі випалу вапна. Але вміст його не повинен перевищувати 1-2%.

6. З ділянки спікання клінкер переміщується в ділянку охолодження, де частково охолоджується до $1200\text{--}1000^\circ\text{C}$ і виходить з печі в холодильник. Далі клінкер охолоджують у барабанних рекуператорах до температури $100\text{--}200^\circ\text{C}$. З холодильнику клінкер надходить на склад, де його витримують протягом 1-2 тижнів для стабілізації властивостей.

Після охолодження і стабілізації клінкер мелють, довантажуючи невелику кількість гіпсу для регулювання терміну тужавіння і підвищення міцності цементу. Без добавок гіпсу отриманий цемент буде швидко твердіти. Максимальна кількість гіпсу обмежується у 3-3,5% сірчаного ангідриду (SO_3) в масі цементу. Перебільшення кількості гіпсу може призвести до нерівномірного формування об'єму в бетоні утворюються гідросульфоалюмінати кальцію.

Зміцнюючи мінералогічний склад цементу можна варіювати його якість. Цемент високих марок і швидкотверднучий виготовляють з підвищеним вмістом трикальцієвого силікату (алітовий цемент). Цемент з високим вмістом беліту (белітовий цемент) твердне повільно, але міцність його наростає впродовж тривалого часу і за декілька років сягає прийнятних значень.

Отриманий після розмелу клінкеру портландцемент є **гідралічна в'язуча речовина**, тобто, будівельний матеріал, що має гідралічну властивість. Після попереднього твердіння на повітрі (краще у вологих умовах) сформований цементний камінь здатен зберігати міцність, як на повітрі, так і під водою.

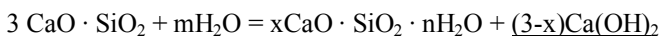
Істотна відмінність гідралічного в'язучого від повітряного – здатність твердіти у воді, що значно розширює галузі його використання. В'язуче на основі портландцементу придатне для кам'яної кладки і штукатурних робіт, до того ж використання гідралічного в'язучого набагато переважніше – йде швидке і більш рівномірне твердіння у всій товщі стіни. Гідралічні в'язучі придатні для мурування фундаментів й других частин будівель, що знаходяться у вологих умовах експлуатації. Гідралічні в'язучі дають більш

міцний але менш пластичний, порівняно з повітряними в'язучим розчин.

б) Твердіння портландцементу.

Гідравлічні в'язучі речовини при замішуванні з водою утворюють пластичну масу, яка з часом перетворюється в тверде тіло. З твердінням портландцементу відбувається ціла низка складних хімічних і фізичних перетворень.

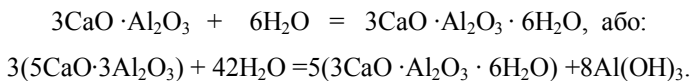
Типовими реакціями, характерними для перетворення портландцементу й інших в'язучих речовин, є реакція гідратації, яка в більшості супроводжується розпадом речовини – реакцією гідролізу. Так, трикальцієвий силікат – складова портландцементу при замішуванні з водою піддається гідролітичній дисоціації – розпаду з утворенням продуктів гідролізу і вапна, маса набуває лужної реакції:



Аналогічно проходить гідратація двокальцієвого силікату, але *беліт* гідратується дуже повільно, утворюється значно менше $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і звичайно утворюється гідросилікат:

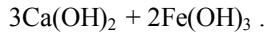
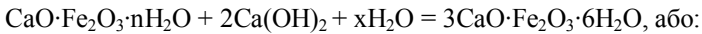
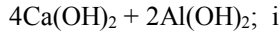
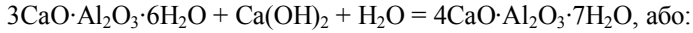
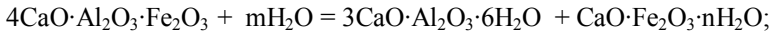


Трикальцієвий алюмінат при взаємодії з водою загалом утворює гідроалюмінати кальцію за рівнянням:



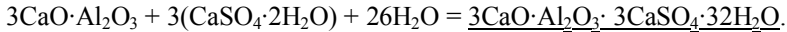
Чотирикальцієвий алюмоферит при змішуванні з водою, особливо в умовах насиченості гідроксидом кальцію, наприклад, при твердінні з другими клінкерними мінералами, підлягає гідролізу з

поглинанням додаткової кількості вапна з розчину і перетворюється в більш лужний три-, або чотирикальцієвий гідроалюмінат і гідроферит:



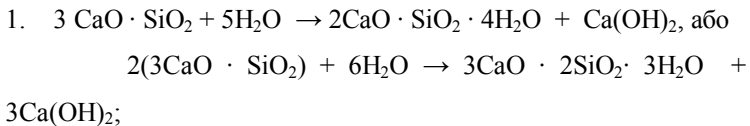
Тобто, найголовнішими продуктами гідратації клінкера портландцементу, що утворюються є гідрат оксиду кальцію, гідросилікати, гідроалюмінати і гідроферити кальцію.

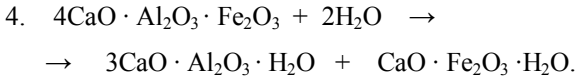
У процесі мелення клінкеру в масу додають невелику кількість природного гіпсу. На початку твердіння сульфат кальцію реагує з трикальцієвим алюмінатом і зв'язує його в гідросульфоалюмінат кальцію (мінерал еритрит):



Еритрит покриває поверхню часток $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, уповільнює їх гідратацію, а тим самим і тужавіння цементу. Заповнюючи пори цементного каменю, еритрит збільшує його механічну міцність і стійкість.

Для попередніх розрахунків матеріального балансу і визначення умовно наближених витрат сировинних матеріалів і води, можна прийняти, що в процесі твердіння клінкеру портландцементу відбуваються наступні реакції:





Звичайно, для отримання пластичного цементного клінкеру води буде потрібно трохи більше.

Крім хімічних перетворень, що супроводжують твердіння цементного розчину, велике значення мають також фізичні процеси, які в сукупності і забезпечують перетворення цементу в суміші його з водою, спочатку, як пластичне тісто, а потім, у міцний затверділий моноліт. Швидкість твердіння, тобто швидкість наростання міцності залежить від мінералогічного складу клінкера портландцементу. Найбільш прискореними у твердінні клінкерними мінералами виявляються трикальцієвий силікат (аліт) $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ і трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Двокальцієвий силікат (беліт) $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ за звичайних умов піддається гідратації повільно. Міцність цементу з високим вмістом беліту наростає дуже повільно, особливо в початковий період твердіння. За тривалий час твердіння міцність його все ж наближається до міцності алітового цементу. Гідратація чотирикальцієвого фериту проходить повільніше гідратації трикальцієвого алюмінату, але швидше ніж двокальцієвого силікату.

У залежності від швидкості твердіння гідратлічні в'язучі поділяються на: цемент звичайного твердіння – більше 28 діб, цемент швидкого твердіння – від 3-х до 28 діб і цемент особливо швидкого твердіння – менше однієї доби. Пришвидшується твердіння при температурі 70-100°C, тиск атмосферний. Але найбільш швидко набирає міцність цементний камінь при 175-200°C і тиску у 8-10 атмосфер, але використовується цей спосіб лише в заводських умовах.

При температурі від 8 до 0°C твердіння портландцементу уповільнюється, а нижче 0°C (вода замерзає) взагалі припиняється.

в) Бетони.

Бетон – штучний кам'яний матеріал, отриманий внаслідок твердіння раціонально складеної, однорідно змішаної, та ретельно ущільненої суміші в'язучого, води, заповнювачів і добавок, яка до затвердіння являла собою бетонну суміш. Склад бетонної суміші повинен забезпечувати бетону задані властивості (термін твердіння, міцність, морозостійкість, водонепроникність і інше).

Бетони в наш час є головними будівельними матеріалами, які використовуються у всіх галузях будівництва. Бетони довговічні і вогнестійкі, їх щільність, міцність й інші характеристики можна змінювати в широких межах і отримувати матеріал з обумовленими властивостями.

Недоліком бетону, як будь-якого кам'яного матеріалу є його низька міцність на розтягнення, яка в 10-15 разів нижча міцності на стиск. Цей недолік усувається в залізобетоні, де розтягуючі напруги сприймає арматура. Близькість коефіцієнтів температурного розширення і міцність зчеплення забезпечують сумісну роботу бетону й сталевій арматури в залізобетоні як єдине ціле, це основна властивість залізобетону, як композиційного матеріалу.

Головним в'язучим для важких бетонів є *цемент*.

Цемент різного гатунку вибирають враховуючи основні проектні вимоги до бетону – міцність, морозостійкість та корозійну стійкість, а також технологію виготовлення виробів і умови бетонування.

Наповнювачами для важкого бетону слугують сипкі суміші мінеральних зерен природного чи штучного походження певного гранулометричного складу. Залежно від розміру зерен наповнювачі поділяють на дрібні (піски) зернистістю 0,16-5,0мм, та крупні (щебінь або гравій) зернистістю 5,0-70мм. При бетонуванні масивних споруд можливе застосування щебеню розміром до 150мм. Придатність *піску*, як дрібного наповнювача для бетону визначають у лабораторних умовах за комплексом показників: істинна та насипна густина, міжзернова пустотність, вологість, вміст дрібних (глинистих, пилуватих, чи мулистих) часток, вміст органічних залишок, зерновий склад і модуль зернистості (ГОСТ 8735).

Гравій – сипкий матеріал, що утворився в результаті природного руйнування й шліфовки вивержених чи осадових гірських порід. Зерна гравію мають *округлу обкатану* форму (розмір 5-70мм) з гладкою поверхнею порід. Разом з міцними зернами (граніт, діорит) в його складі можуть бути зерна пористих вапняків, а також домішок пилу, глини, піску.

Щебінь – сипкий матеріал у вигляді зерен *неправильної* форми (розмір 5-70мм), який одержують методом промислового подрібнення, інколи в декілька стадій гірських порід (розробка родовищ). Зерна щебеню мають *кутасту* й більш розвинуту, ніж у гравію, форму, жорстку поверхню, а тому і міцність їх зчеплення з цементним каменем значно вища ніж у гравію.

Міцність крупного наповнювача повинна перевищувати міцність бетону, склад якого проектується. Наприклад, міцність щебеню має перевищувати міцність бетону принаймні в 1,5-2 рази.

Вода – прозора рідина без смаку і запаху. Придатність у будівництві природної води залежить від кількості і якості присутніх в ній сторонніх речовин. Така вода повинна відповідати умовам ГОСТу 23732 значення водневого показника (рН) у межах 4,0-12,5. Використання води, що містить органічні речовини, такі як цукор або фенол, призводить до сповільнення процесу гідратації цементу, та зниження міцності бетону. Концентрація сумарного вмісту солей у воді не повинна перевищувати 5г/л. Значна присутність сульфатних іонів може бути причиною корозії цементного каменю, яка призводить до руйнування бетону, а хлоридні іони здатні викликати і корозію сталеві арматури. Вміст сульфат-іонів не повинен бути вищим ніж 2,7г/л, а хлор-іонів – 1,2-3,5г/л.

г) Добавки до бетонної суміші (ДСТУ Б В. 2.7-65-97).

У сучасній технології бетону хімічні добавки – модифікатори є такі ж обов'язкові компоненти бетонної суміші, як в'язучі, наповнювачі і вода. Використання добавок є найбільш ефективним методом підвищення якості бетону без значних втрат коштів. Висока міцність, підвищена морозостійкість, довговічність й низька проникність бетонів може бути досягнута лише з використанням високорухливих бетонних сумішей, що утримують сучасні добавки. Для зміни властивостей цементу, бетонної суміші, а також економії цементу в його склад запроваджують хімічні і мінеральні добавки. Хімічні добавки, вводять у бетон у невеликій кількості (0,1-2,0% від маси цементу), змінюючи в потрібному напрямку властивості бетонної суміші. Тонкомелені мінеральні добавки – в кількостях 5-20% і

більше, використовують для економії цементу і отримання щільного, і стійкого бетону.

Хімічні добавки класифікують за головним ефектом дії:

1 – *Регулюють властивості бетонних сумішей й твердіння бетону; пластифікують, тобто збільшують рухливість бетонної суміші; стабілізують, тобто запобігають розшируванню бетонної суміші.* У якості пластифікаторів широко використовують поверхнево-активні речовини (ПАР), з яких найбільш відома сульфітно-дріжджова бражка, отримують її як рідину з сульфітних лугів, що утворюються при переробці целюлози. Використовують також смолу омиленої деревини, чи синтетичні поверхнево-активні добавки, отримані з відходів нафтопереробки або сульфанол; Всі ці гідрофілізуючі ПАР адсорбційно вкривають поверхню часток твердої фази, утримуючи біля себе шар води, що веде до пластифікації часток і покращення рухливості маси. Більш сучасний пластифікатор Поліпласт СП-1 – синтетичний склад його на основі полімерних сульфокислот нафталіну. Довантаження цього пластифікатора в кількості 0,4-0,7% від маси цементу підвищує рухливість бетонної суміші, збільшує зчеплення бетону з арматурою й металовиробами, підвищує водонепроникність.

2 – *Регулюють тужавіння бетонних сумішей й твердіння бетону; прискорюють або сповільнюють тужавіння; забезпечують тужавіння за від'ємних температур.* Гідрофоболізуючі ПАР погіршують змочування цементу водою, що веде до появи ефекту повітроутягування. Повітроутягуючі добавки гідрофілізують пори і капіляри бетону, а повітряні бульбашки слугують резервним об'ємом для замерзлої води, що знижує виникнення великої внутрішньої

напруги. У якості протиморозної добавки використовують також *поташ* K_2CO_3 , *хлорид натрію* $NaCl$, *хлорид кальцію* $CaCl_2$ і інші. Ці добавки знижують температуру замерзання води і сприяють твердінню бетону за від'ємних температур. Для уповільнення тужавіння використовують вже згадувану сульфітно дріжджову бражку, або кормову цукрову патоку; Велика кількість добавок, що пришвидшують набирання міцності бетону. З них найбільш часто використовують хлорид кальцію $CaCl_2$, особливо при зимовому бетонуванні. Пришвидшує тужавіння бетону добавка 1-3% фториду натрію NaF , інколи використовують сірчаноокислий глинозем $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$. Добавка невеликої кількості гідроксиду калію або натрію (KOH , $NaOH$) сприяє наростанню міцності бетону на початку його твердіння. Введення в бетон до 2% сульфатів калію або натрію (K_2SO_4 , Na_2SO_4), крім пришвидшування тужавіння, покращує сульфатостійкість бетону. Карбонати натрію і калію (K_2CO_3 , Na_2CO_3) в невеликих кількостях 0,5-2,0% діють як пришвидшувачі твердіння бетону, в більших – як уповільнювачі. Більш сучасна комплексна добавка "Реламікс" – являє собою суміш пластифікатору СП-1 й продукту, що містить в своєму складі тіосульфат ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) і роданід ($NaCNS$) натрію (0,6-1% від маси цементу), прискорює твердіння й підвищує міцність бетону в проектних термінах на 20%, знижує повітроутягування.

3 – *Регулюють щільність і пористість, повітряутягуючі, газо- і піноутворюючі.* У якості газоутворюючої добавки використовують пігментну алюмінієву пудру ПАП-1 і ПАП-2, яка спільно з гідроксидом кальцію в суміші з бетоном уворює газ – водень: $2Al + 3Ca(OH)_2 = 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O + 3H_2$. Відомі також другі газоутворювачі в бетоні: перекис водню утворює кисень: $2H_2O_2 (t^\circ) \rightarrow$

$2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$; карбід кальцію з водою утворює ацетилен: $\text{CaC}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{C}_2\text{H}_2$), або сучасні газотворювачі, спеціальні гідрофільні пасти. У якості піноутворювачів використовують мильний корінь (ОСТ 430), кістяний клей (ГОСТ 2067-71), каніфоль основну (ГОСТ 19113-73. Навпаки, для ущільнення структури бетону додають нітрат кальцію $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, хлорид і сульфат заліза (FeCl_3 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$), сульфат алюмінію $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, діетиленгліколеву або триетиленгліколеву смоли.

4 – *Добавки, що підвищують захисні властивості бетону до сталі; інгібітори корозії сталі; підвищують стійкість в агресивному середовищі.* У якості інгібіторів корозії сталі додають у бетон нітрат натрію NaNO_3 , Біхромат калію $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5 – *Добавки, що надають бетону спеціальні властивості:* Гідрофоболізуючі (зменшують змочуванність бетону); бактерицидні і інсектицидні, електроізоляційні, електропровідні, протирадіаційні і фарбуючі. Гідрофоболізуючі добавки – це смоли нейтралізовані, повітрявтягуючі – натрова сіль абиетинової кислоти отримана шляхом омилення каніфолі гідроксидом натрію, або паста отримана також нейтралізацією гідроксидом натрію рідких кислот деревного пеку. Для покращення протирадіаційних властивостей використовують солі важких металів, для підвищення електропровідності – кокс, для надання бактерицидних властивостей – спеціальні хімічні протруйники, сильні масляні антисептики, ОСС.

Мінеральні добавки (МД) являють собою порошки різної мінеральної природи отримані з природної або техногенної сировини (зола, мелені шлаки, горні породи...). Мінеральні добавки значно дрібніші від заповнювачів бетону (менші 0,16мм), не розчиняються у воді, як хімічні модифікатори і за суттю є тонкою складовою твердої

фази бетону. Розмішуючись разом з цементом у порожнечках наповнювача, вони ущільнюють структуру бетону, що дозволяє зменшити інколи витрати бетону. Мінеральні добавки поділяють на активні та інертні.

Активні МД спроможні в присутності води взаємодіяти з гідроксидом кальцію, що входить в склад в'язучого або утворюється за звичайних температур в процесі твердіння і синтезувати сполуки, що мають в'язучі властивості. Додаткове зв'язування досягається взаємодією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з активними формами кремнезему або глинозему, що практично завжди присутні в МД. Деякі активні МД, наприклад, мелені доменні шлаки, спроможні до самостійного твердіння, яке активізується в присутності вапна. Так, хімічний характер шлаків характеризується модулем лужності: $M = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2}$; при $M > 1$

шлаки лужні; при $M < 1$ шлаки кислі; при $M \approx 1$ шлаки нейтральні.

Хімічний склад золи теж характеризується присутністю в ній до 50% SiO_2 , до 20% Al_2O_3 , до 15% Fe_2O_3 і до 20-30% CaO , MgO , SO_3 , лугів і других з'єднань. Співвідношення компонентів золи також зумовлює її активність та в'язучі властивості.

Інертні МД, наприклад, мелений кварцовий пісок, за звичайної температури не реагує з компонентами цементу, але при визначених параметрах ці добавки можуть виявляти реакційну здатність (наприклад, в умовах автоклавної обробки). А в більшості інертні добавки використовують для регулювання зернового складу і пористості твердої фази бетону: *заповнювач – цемент – мінеральні добавки*, з метою керування властивостями бетонної суміші і бетону.

д) Корозія бетону з портландцементу й боротьба з нею.

Давно було помічено, що споруди, зведені з портландцементу в деяких водах поступово руйнувались. У наш час виявлено, що корозія цементного каменю викликається дією агресивних газів і розчинів кислот і солей на складові частини затверділого портландцементу, головним чином на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Досліджуючи причини корозії бетону, було виявлено три визначальних видів корозії:

1. Корозія, що характеризується вимиванням з маси бетону гідрату оксиду кальцію, таке вилуговування притаманне м'яким водам. Винос з маси бетону вапна, необхідного для існування гідросилікатів й гідроалюмінатів кальцію, веде до їх розкладу.

Стійкість бетону можливо підвищити, використовуючи більш щільні бетони, активні мінеральні добавки – трепел, діатоміт, пуцоланові портландцементи, або шлакові портландцементи. Домішки в цементі зв'язують вапно в нерозчинну складову. Наприклад, так діє аморфна складова кремнезему, що є в добавках, утворюючи нерозчинний гідросилікат кальцію: $\text{SiO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$. Також довга витримка виробу на повітрі – природна або штучна карбонізація дає можливість взаємодії $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з CO_2 , що додатково утворює на поверхні бетону малорозчинний карбонат кальцію – CaCO_3 , який не вилугується водою.

2. Для корозії другого роду типові процеси взаємодії цементного каменю з кислою водою – розчином, що утримує, наприклад, надлишок оксиду вуглецю (CO_2) або другого кислого газу і утворює легкорозчинні солі, або аморфні продукти, які не мають в'язучих властивостей.

При захисті від корозії другого типу належить використовувати більш щільні бетони, отримані з глиноземистого цементу, в складі якого переважають малолужні алюмінати $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Сировиною для виробництва такого цементу слугують низькосортні боксити й вапняки. Виконують також просочування бетону епоксидними, поліефірними і другими смолами, або обладнують захисні покриття, фарбування.

3. Корозія третього типу можлива при контакті бетону з агресивними розчинами, що утворюють продукти які не виносяться, а накопичуються в порах і тріщинах, руйнуючи елементи споруди. Так діє, наприклад, розчин сірчанокислового натрію або кальцію, який активно реагує з алюмінатом кальцію. Отримана сіль –сульфоалюмінат кальцію $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ значно більша в об'ємі вихідного цементного каменю, що викликає велику напругу в бетоні і його руйнування. Нарівні з хімічними процесами на збільшення корозії бетону впливають й фізичні фактори – щільність і водопроникність бетону, його поперемінне заморожування і розмерзання, стирання потоком води з частками гірських порід.

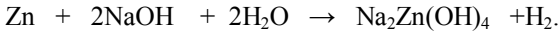
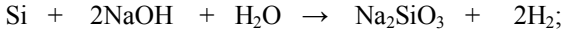
Для запобігання цього виду корозії використовують глиноземистий цемент, сульфатостійкий портландцемент і бетони підвищеної щільності, або ізолюють доступ води до поверхні бетону – використовують поверхневий захист.

Модульний контроль 4.

Приклади розв'язування задач:

1. Внаслідок взаємодії 8г сплаву кремнію і цинку в надлишку водного розчину їдкого натру виділилось 6,272л водню. Визначити склад сплаву.

Р о з в' я з а н н я: з їдким натром реагують кремній і цинк, утворюючи водень:



- 6,272л водню складає $6,272/22,4 = 0,28$ моль;
- визначемо кількість моль водню, що виділилось при розчині Zn, за x , а Si, за $(0,28 - x)$;
- за реакцією, при розчині 1моль Zn, виділяється 1моль H_2 , а при розчині 1 моль Si – 2моль H_2 ;
- x моль водню виділяється при розчині x моль, або $65 \cdot x$ г Zn, а $(0,28 - x)$ моль водню виділяється при розчині $28 \cdot (0,28 - x)/2 = 14 \cdot (0,28 - x)$ г Si.

$$\text{Звідси } 65x + 14(0,28 - x) = 8,$$

$$65x + 3,92 - 14x = 8,$$

$$51x = 4,08; \quad x = 0,08.$$

- Тому, у 8г сплаву було 0,08моль, або $0,08 \cdot 65 = 5,2$ г, або $5,2 \cdot 100/8 = 65\%$, цинку,
- і $0,28 - 0,08/2 = 0,1$ моль, або $0,1 \cdot 28 = 2,8$ г, або $2,8 \cdot 100/8 = 35\%$, кремнію.

[Відповідь: склад сплаву – Zn 65%, а Si 35%].

2. Під час сплавлення суміші діоксиду кремнію, вапняку й карбонату калію (мольні співвідношення відповідно 6 : 1 : 1)

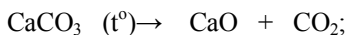
виділилось 67,2л газу. Скільки грамів діоксиду кремнію вступило в реакцію? Який об'єм 10%-вого розчину гідроксиду натрію (густ. 1,115г/см³) необхідний для повного поглинання газу, що виділяється, щоб утворилась середня сіль?

Розв'язання: $M_B(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 106 \text{ г/моль};$

$M_B(\text{CO}_2) = 44 \text{ г/моль};$

$M_B(\text{SiO}_2) = 60 \text{ г/моль};$ Мольний об'єм газу $\dot{U}(m) = 22,4 \text{ моль/л};$

Декарбонізації при нагріві в рівній мірі підлягають вапняк і карбонат калію:



При розкладі 1 моль кожного із карбонатів

(загалом з 2-х молей) утворюється 44,8л газу. За умовою завдання утворилось 67,2л газу, відповідно витрачено X молей карбонатів.

$$2 - 44,8 \quad X \text{ молей} = \frac{2 \cdot 67,2}{48,8} = 3 \text{ моль.}$$

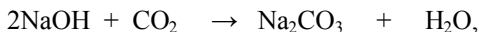
$$X = 67,2$$

Витрата 2-х молей суміші CaCO_3 і K_2CO_3 передбачає витрату 6 моль SiO_2 , а якщо витрачено 3 моль суміші карбонатів, то відповідно витрати діоксиду кремнію складають X моль.

$$X \text{ молей} = \frac{3 \cdot 6}{2} = 9 \text{ моль, або } 9 \text{ моль} \cdot 60 \text{ г/моль} = 540 \text{ г } \text{SiO}_2,$$

[Відповідь: 540г SiO_2 вступило в реакцію].

Середня сіль карбонату натрію утворюється за рівнянням:



з якого видно, що на 1 моль газу треба 2 моль гідроксиду натрію. За умовами завдання утворилось $\frac{67,2}{22,4} = 1,5$ моль газу, для його

поглинання потрібно $\frac{1,5 \cdot 2}{1} = 3$ моль NaOH, або $3 \text{ моль} \cdot 40 \text{ г/моль} =$

120 г NaOH. Маса розчину NaOH визначається з формули:

$$C\% = \frac{m(\text{речовини}) \cdot 100}{m(\text{розчину})},$$

$$\text{звідки } m(\text{розчину}) = \frac{m(\text{речовини}) \cdot 100}{C\%} = \frac{120 \cdot 100}{10} = 1200 \text{ г.}$$

Об'єм 10%-вого розчину гідроксиду натрію складає:

$$V = \frac{m(\text{речов.})}{\rho(\text{густ.})} = \frac{1200}{1,115} = 1076,2 \text{ мл};$$

[Відповідь: потрібно 1076,2 мл розчину NaOH].

3. Визначити кількість гідрату оксиду кальцію, що утворюється при гідратації 50 кг портландцементу. Доля мінералу аліту в клінкері складає 49,3%.

Розв'язання: $M_B(3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) = 228 \text{ г/моль}$, $M_B(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74 \text{ г/моль}$:

а. Тужавіння цементу (алітової складової) супроводжується процесом: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$

б. Визначаємо масову частку аліту в цементі:

100% – маса всього цементу – 50 кг;

$$49,3\% \text{ – маса аліту – } X. \quad X = \frac{49,3 \cdot 50}{100} = 24,65 \text{ кг}$$

в. Співвідношення молекулярних мас аліту та утвореного гідрату оксиду кальцію дозволяє визначити масу $\text{Ca}(\text{OH})_2$:

228 – утворює – 74, а

$$24,65 \text{ – ” – “ – } m_{\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}}. \quad m_{\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}} = \frac{24,65 \cdot 74}{228} = 8 \text{ кг}$$

[Відповідь: 8 кг $\{\text{Ca}(\text{OH})_2\}$].

Завдання для поточного письмового тестування:

Завдання 1: а – Написати головні особливості всіх, відомих Вам повітряних в'язучих, процеси їх тужавіння?

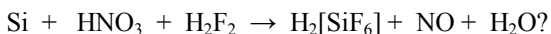
б – Пісок масою 4кг сплавив з надлишком гідроксиду калію, отримавши силікат калію вагою 8,13кг. Визначити частку виходу продукту реакції, якщо маса діоксиду силіцію в піску складала лише 90%. [Відповідь:88%].

Завдання 2: а – Що таке глинисті матеріали, їх складова?

б – Яка маса кремнію, що утримує 8,09% домішку, вступила в реакцію з розчином гідроксиду натрію? Відомо, що за реакцією виділилось 200л водню. [Відповідь:136кг]

Завдання 3: а – Які знаєте модифікації оксиду кремнію, як вони утворились?

б – Який об'єм 2Н нітратної кислоти необхідний для повного розчинення 42г кремнію за рівнянням:



[Відповідь:1000мл]

Завдання 4: а – За якими реакціями можна отримати кремній?

б – Вапняно-піщана суміш при тепловій обробці утворює силікат кальцію: $\text{CaO} + \text{SiO}_2 \xrightarrow{t^\circ} \text{Ca}_2\text{SiO}_4$. Визначити масу необхідної кількості оксиду кальцію, щоб отримати 5 молей двокальцієвого силікату? Технологічно потрібно 7,2%-й надлишок CaO. [Відповідь:1200г]

Завдання 5: а – Здійснити перетворення: $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{Mg}_2\text{Si} \rightarrow \text{SiH}_4$.

б – Визначити об'єм газу, що утворився при взаємодії 505г соди (вміст Na_2CO_3 – 97,71%) з діоксином силіцію? [Відповідь: 100л].

Завдання 6: а – Які види корозії бетону можливі, в чому їх сутність?

б – На нейтралізацію 100г силікатної кислоти витрачено 143,6г однокислотної основи, визначити метал основи? [Відповідь: K°].

Завдання 7: а – Які знаєте добавки в бетон, навіщо вони використовуються?

б – Визначити масу силікату натрію та об'єм діоксиду вуглецю, необхідні для отримання 70г силікатної кислоти? Промисловий технічний вуглекислий газ має 33 об'ємних відсотків домішок. [Відповідь: 109,г Na_2CO_3 , 30л CO_2]

Завдання 8: а – Викласти гідроліз силікату калію, визначити рН розчину?

б – Визначити масу кремнію, якщо для його повного розчинення потрібно 2000мл 2Н розчину гідроксиду натрію? [Відповідь: 56г].

Завдання 9: а – Як поділяються гідралічні в'язучі в залежності від швидкості твердіння?

б – Технічний силіцій отримують відновленням кремнезему коксом: $\text{SiO}_2 + \text{C} \rightarrow \text{CO} + \text{Si}$. Обчислити, скільки кремнію можна здобути з 39г діоксиду силіцію IV, якщо вихід за реакцією становить 91% від теоретичного? [Відповідь:20г Si].

Завдання 10: а – Твердіння гідравлічних в'язучих, хімічні процеси тужавіння?

б – Визначити масу діоксиду силіцію IV в бкг 33%-го розчину «рідкого скла» з K_2SiO_3 ? [Відповідь:1,4кг]

Завдання 11: а – Складові цементного клінкеру, їх властивості?

б – Визначити об'єм 15%-го ($\rho=1,17\text{г/см}^3$) розчину гідроксиду натрію, необхідного для повного розчину 15г сплаву силуміну (Al-95%,Si-5%)? [Відповідь:132,5мл]

Завдання 12: а – Гідравлічні і повітряні в'язучі, їх особливості?

б – Скільки літрів силану утворюється при розкладі кислотою 82г силіциду магнію за схемою: $\text{Mg}_2\text{Si} + \text{HCl} \rightarrow \text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$? Втрати силіциду сягають 16,6%. [Відповідь:20л].

Завдання 13: а – Здійснити перетворення: $\text{Si} \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \rightarrow \text{CaSiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si}$.

б – Який об'єм оксиду карбону IV необхідний для отримання з силікату калію 200г силікатної кислоти H_2SiO_3 ? Побічні витрати CO_2 складають 22%. [Відповідь:75,9л]

Завдання 14: а – Схема процесу твердіння портландцементу?

б – Які теоретичні витрати піску, поташу та вапняку, щоб отримати 1111г скла, умовної формули: $K_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$?
[Відповідь: 784,24г, 300,62г, 217,84г]

Завдання 15: а – Що за мінерал муліт, як впливає його кількість на якість керамічного виробу?

б – У якій кількості мінералу Змійовик $Mg_3(OH)_4Si_2O_5$ міститься стільки оксиду кремнію IV, скільки його міститься в 40кг відходу каолінової промисловості, де вміст SiO_2 – 88%?
[Відповідь: 100кг]

Завдання 16: а – Яка сировина необхідна для виробу технічної кераміки?

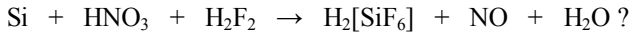
б – Визначити об'єм газу, що утворився і витрати гідроксиду натрію при повному розчиненні 27г зразку сплаву силумін (Al-92%, Si-8%)? [Відповідь: 34370мл, 43г]

Завдання 17: а – Які особливості надають іони Na^+ і K^+ на процес плавлення силікатів?

б – Скільки можливо отримати силікатної кислоти, якщо пропустити 2950 л технічного вуглекислого газу через надлишок розчину силікату натрію? Ступінь побічних втрат оксиду вуглецю IV сягає 35,107% [Відповідь: 6666г]

Завдання 18: а – Виконати гідроліз Na_2SiO_4 на холодну та при кипінні, визначити рН розчину?

б – Виконати рівняння та визначити необхідну масу кремнію при отриманні 497,78л оксиду нітрогену II за реакцією:
[Відповідь: 1кг]



Завдання 19: а – Здійснити перетворення:
 $\text{SiO}_2 \rightarrow \text{K}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SiO}_3 \rightarrow \text{SiO}_2 \rightarrow \text{Si} ?$

б – Визначити необхідну масу піску (утримує 1,64% домішок) і масу 21,7%-ного розчину карбонату натрію, що були витрачені на отримання 2кг силікату натрію, складової «рідкого скла»?
[Відповідь: 1кг піску, 8008г розчину соди]

Завдання 20: а – Викласти процеси, які проходять при високотемпературній обробці вихідної суміші у виробництві портландцементу?

б – Визначити отриману масу технічного силіцію в процесі відновлення оксиду силіцію IV коксом, масою в 200 кг. Частка вуглецю в коксі складає 90%, а його втрати сягають 38%?
[Відповідь: 130,2 кг]

Завдання 21: а – Які процеси супроводжують перетворення глини в кераміку?

б – Визначити вихідну масу кварцового піску (вміст SiO_2 -91%) і соди (вміст Na_2CO_3 -92,5%) необхідних для отримання 111 кг складової речовини «рідкого скла»? [Відповідь: 60кг SiO_2 , 120 кг Na_2CO_3]

Завдання 22: а – Що таке глинисті матеріали, які особливі властивості їх?

б – Яка надлишкова вологість вихідного каолініту, якщо після «червоного розжарювання» 610 кг його отримано 500 кг мета каолініту за схемою: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} (t^\circ) \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$? [Відповідь: 4,74%]

Завдання 23: а – Які природні силікати Вам відомі, їх особливості?

б – Яка потреба гідроксиду натрію і піску, щоб отримати 200кг рідкого скла? Надлишкові втрати сировини складають 2,85% і 1,64% відповідно. [Відповідь: 135кг NaOH і 100кг SiO₂]

Завдання 24: а – Властивості діоксиду силіцію IV, його розповсюдженість, практичне застосування?

б – У виробництві деяких сортів скла соду замінюють більш дешевим сульфатом натрію в суміші з коксом за схемою:

$\text{CaCO}_3 + 6\text{SiO}_2 + \text{C} + \text{Na}_2\text{SO}_4 (t^\circ) \rightarrow \text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{CO} + \text{CO} + \text{SO}_2$. Вирахувати теоретичні витрати вихідного Na₂SO₄ і коксу на 300кг такого скла? [Відповідь: 89,12кг Na₂SO₄, 7,53кг C]

Завдання 25: а – Силіцій, його характерні сполуки, хімічні властивості?

б – Сумісним плавленням 1600кг вапняку з діоксином силіцію отримали 1234кг силікату кальцію: $2\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$. Визначити частку домішку в природному вапняку та

об'єм оксиду карбону IV, що з цим утворився. [Відповідь: 10,32%, 321,4л]

Завдання 26: а – Що собою являє алітовий портландцемент, белітовий, яка різниця їх складу і властивостей ?

б – Визначити масу металічного калію, що витрачався ще за першою технологією при отриманні 10г вільного кремнію за схемою: $K_2SiF_6 + K \xrightarrow{t^0} KF + Si$? Вихід від теоретичного розрахунку за реакцією становив лише 52%. [Відповідь: 50г]

Завдання 27: а – У чому сутність агресивної дії водного середовища на цементний камінь бетонних споруд?

б – При термічному розкладі газоподібного SiH_4 отримали 500г чистого кремнію. Визначити необхідний об'єм сілану, якщо втрати його в процесі розкладу сягають 7%? [Відповідь: 200,7л]

Завдання 28: а – Будівельне скло спецпризначення отримують з крейди, піску, соди та оксиду миш'яку III, написати формулу цього скла?

б – Процес каолінізації польових шпатів у природних умовах $K_2O \cdot 6SiO_2 \cdot Al_2O_3 + CO_2 + 2H_2O = Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O + 4SiO_2 + K_2CO_3$ супроводжується поглинанням оксиду вуглецю IV. Визначити необхідний його об'єм при утворенні 2т каолініту? [Відповідь: 173600]

Завдання 29: а – Структура і особливості ситалів?

б – Який об'єм 0,2М розчину гідроксиду натрію необхідно для повного перетворення 3кг піску, що містить 95% SiO_2 , в силікат натрію? [Відповідь: 475мл].

Завдання 30: а – Корозія та руйнування цементного каменю, причини, наслідки. Методи запобігання корозії бетону?

б – Скільки треба взяти поташу з вмістом 80% K_2CO_3 , крейди з вмістом 90% CaCO_3 і піску з вмістом 95% SiO_2 , для добування 300кг скла, яке має склад: $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 6\text{SiO}_2$? [Відповідь: 101,5кг поташу, 73,2кг крейди і 222,9кг піску].

Список рекомендованої літератури

1. Глинка Н. Л. Общая химия / Н. Л. Глинка. – 29-е изд., испр. – М.: Интеграл-Пресс., 2002. – 728 с.
2. Золотов Ю. А. Химия // Школьная энциклопедия. – М.: Большая Российская энциклопедия, 2003. – 872 с.
3. Гнатенко О. Ф. Грунтознавство з основами геології. Навчальний посібник / О. Ф. Гнатенко, М. В. Камштик. – К.: Оранта, 2005. – 648 с.
4. Муратов М. В. Происхождение материков и океанических впадин / М. В. Муратов. – М.: Наука, 1975 – 250 с.
5. Кривенко П. В. Будівельне матеріалознавство: Підручник / П. В. Кривенко, К. К. Пушкарьова, Ю. Г. Гасан та інші. – К.: ТОВ УВПК «ЕксОб», 2004. – 704 с.
6. Ефремова С. В. Магматические линии и кольца Земли / С. В. Ефремова. – М.: Недра, 1986. – 85 с.
7. Кочетов В. А. Римский бетон / В. А. Кочетов. – М.: Стройиздат, 1991. – 111 с.
8. Ляшкевич И. М. Эффективные строительные материалы на основе гипса и фосфогипса / И. М. Ляшкевич. – Мн.: Высшая школа, 1989. – 160 с.
9. Волжанский А. В. Гипсовые вяжущие изделия / А. В. Волжанский. – М.: Стройиздат, 1974. – 328 с.
10. Зайцев Ю. В. Новое в строительной науке / Ю. В. Зайцев. – М.: Знание, 1986. – 164 с.

11. Основин В. Н. Справочник по строительным материалам и изделиям / В. Н. Основин, Л. В. Шуляков, Д. С. Дубяго. – 4-е изд. – Ростов н/Д.: Феникс, 2007. – 443 с.
12. Эйдензан М. А. Металлургия магнезия и других лёгких металлов / М. А. Эйдензан. – М.: Металлургия, 1974. – 200 с.
13. Самсонов Г. В. Тугоплавкие соединения / Г. В. Самсонов. – М.: Металлургиздат, 1963. – 230 с.
14. Бетехтин А. Г. Курс минералогии / А. Г. Бетехтин. – 3-е изд. – М.: Госгеолтехиздат, 1961. – 220 с.
15. Аристов Г. Г. Огнеупорное производство. Справочник в 2-х т. / Сост.: Г. Г. Аристов, В. А. Бром, Ю. Н. Вильк и др. – Т 1. – М.: Металлургия, 1965. – 578 с.
16. Шевченко В. П. Вогнетриви і їх використання в чорній металургії / В. П. Шевченко. – Донецьк, 1999. – 144 с.
17. Лугинина А. Г. Нейтрализация оксидов магнезия в доломите при получении вяжущего для силикатного кирпича // А. Г. Лугинина, А. В. Черкасов и др. – М.: Строительные материалы, 2005. – № 4. – С. 56-58.
18. Шубенкина П.Ф. Примеры и задачи по строительным материалам / Ф.П.Шубенкина. – М.: Высшая школа, 1970 – 232 с.
19. Розен Б. Я. Металл особой ценности / Б. Я. Розен. – М.: Металлургия, 1980. – 208 с.
20. Артемьева И. Н. Алюминий в строительстве / И. Н. Артемьева. – Л.: Стройиздат, 1985. – 288 с.
21. Белов А. Ф. Применение алюминиевых сплавов / А. Ф. Белов, В. И. Добаткин, А. Т. Туманов. – М.: Металлургия, 1973. – 408 с.

22. Уткин Н. И. Производство цветных металлов / Н. И. Уткин. – М.: Интермет Инжиниринг, 2000. – 442 с.
23. Кожевников Г. Н. Низшие окислы кремния и алюминия в электро-металлургии / Г. Н. Кожевников, А. Г. Водопьянов. – М.: Наука, 1977. – 144 с.
24. Волков К. И. Технология слюды / К. И. Волков, П. Н. Загибилов. – М.: Госстройиздат, 1958. – 244 с.
25. Горяйнов К. Э. Технология производства полимерных и теплоизоляционных изделий / К. Э. Горяйнов, В. В. Коровников. – М.: Высшая школа, 1975. – 296 с.
26. Бережной А. С. Кремний и его бинарные системы / А. С. Бережной. – К.: Издательство АН УССР, 1958. – 250 с.
27. Воронцов М. Г. Кремний в живой природе / М. Г. Воронцов, И. Г. Кузнецов. – Новосибирск: Наука, 1984. – 158 с.
28. Рохов Е. Д. Мир кремния / Е. Д. Рохов. – М.: Химия, 1990. – 150 с.
29. Куколев Г. В. Химия кремния и физическая химия силикатов / Г. В. Куколев. – М.: Высшая школа., 1966. – 464 с.
30. Гречанюк В. І. Фізична хімія і хімія силікатів / В. І. Гречанюк. – К.: Кондор, 2006. – 435 с.
31. Августинник А. И. Керамика / А. И. Августинник. – М.: Изд-во литературы по строительным материалам., 1957. – 488 с.
32. Яновский В. К. Вторая молодость древнего материала / В. К. Яновский. – М.: Изд-во литературы по строительству, 1967. – 108 с.
33. Гоц В. І. Бетони і будівельні розчини / В. І. Гоц. – К.: КНУБА, 2003. – 272 с.

34. Баженов Ю. Н. Технология бетона / Ю. М. Баженов. – М.: Издательство АСВ., 2003. – 500 с.
35. Невилль А. М. Свойства бетона / А. М. Невилль. – М.: Изд-во литературы по строительству., 1972. – 344 с.
36. Бут Ю. М. Технология цемента и других вяжущих материалов / Ю. М. Бут. – М.: Промстройиздат, 1956. – 348 с.
37. Кузнецов А. М. Технология вяжущих веществ и изделий из них / А. М. Кузнецов. – М.: Высшая школа, 1963. – 455 с.
38. Курбатов В. Г. Химия гидратации портландцемента / В. Г. Курбатов. – М.: Стройиздат, 1977. – 160 с.

НАВЧАЛЬНЕ ВИДАННЯ

М.П. Бондаренко

**РОЗПОВСЮДЖЕНІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ
В ХІМІЇ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Навчальний посібник
В авторській редакції

Комп'ютерна верстка Н.Б. Трофімова

Дизайн обкладинки І.М. Косик

Підп. до друку 24.04.2013 Формат 60×84¹/₁₆. Папір офс.
Друк RISO. Ум.друк.арк. 10,7 Зам. № 71 Наклад 55 пр.
Видавництво не несе відповідальність за зміст матеріалу, наданого автором до друку.

Видавець та виготівник:
Донбаський державний технічний університет
пр. Леніна, 16, м. Алчевськ, Луганська обл., 94204.
Web-site: <http://www.dmmi.edu.ua> E-mail: info@dmmi.edu.ua
(Видавництво «ЛДД»», каб. 2113, т./факс (06442) 2-00-59
Свідоцтво Держкомтелерадіо серія ДК, №2010 від 12.11.2004