

УДК 666.9.015.42: 666.971.3

КІНЕТИЧНІ ПАРАМЕТРИ ГІДРАТАЦІЇ CaO В РОЗЧИНАХ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Я.Б. Якимечко, В.А. Волошинець

Національний університет «Львівська політехніка», м. Львів

В статті розглянуті особливості гідратації різних видів промислового негашеного вапна: низькореактивного та середньореактивного. Розроблені оригінальні методики для визначення кінетичних параметрів гідратації CaO. Показано, що перша стадія гідратації проходить в дифузійній області, причому, важливу роль відіграє характер внутрішньої пористості вапна. Зміна розчинності Ca(OH)₂ та утворення нерозчинних комплексів під час внесення добавок H₃BO₃, Na₂CO₃ та CaSO₄·2H₂O впливає на константу швидкості гідратації. У присутності поверхнево-активних речовин та за низьких водо-вапняних відношень кальцію оксид гідратується за топохімічною схемою, при цьому важливу роль відіграють явища адсорбційної та хімічної пептизації. За цих умов збільшується питома поверхня гідратного вапна та неконтрольовано розширюється вапняний камінь.

Ключові слова: негашене вапно, гідратація, кінетичні параметри, дифузія, топохімічна реакція, пептизація, гідратаційне тверднення.

Вапно є одним із найдревніших в'язучих, що використовується людством, а реакція гідратації CaO досліджувалась багатьма дослідниками [1-4]. Встановлено велику кількість чинників, що впливають на швидкість взаємодії вапна з водою та властивості кінцевих гідратів. Головний висновок із досліджень полягає в тому, що під час взаємодії CaO з водою проходить його розчинення зразу ж після контакту з водою з утворенням кальцію гідроксиду. Морфологія кристалів Ca(OH)₂ залежить в першу чергу від типу вапна, яке умовно поділяють на три види [5]: м'яко, середньо та високовипалене.

Серед інших чинників, що впливають на механізм та кінетику гідратації CaO, а також на властивості кінцевих гідратів слід виділити температуру реакційного середовища, рН розчину та наявність в ньому певних іонів. Аналіз літературних джерел показує, що не існує єдиної точки зору стосовно впливу малих кількостей електролітів, що утворюють нерозчинні солі під час взаємодії з кальцієм гідратом на кінетичні параметри гідратації промислового вапна, отриманого за різних температурних умов.

Постановка завдання

Мета роботи – вивчити кінетику та фізико-хімічні особливості гідратації CaO у воді та в розчинах електролітів для цілеспрямованого регулювання властивостей гідратних продуктів.

Об'єкт та методи досліджень

Для визначення основних кінетичних параметрів гідратації СаО, складу та морфології гідратів використовували два види негашеного вапна: середньоактивне, отримане в шахтній печі та низькоактивне – із кільцевої печі. Середньоактивне вапно характеризувалось наступними параметрами гасіння: часом гасіння 5 хв, максимальною температурою гасіння – 92⁰С, низькоактивне – 15 хв та 85⁰С відповідно.

Обидва види вапна розмелювали в кульовому млині до ступеня дисперсності, що характеризувався повним проходженням через сито № 008. Час досягнення максимальної швидкості взаємодії СаО з водою оцінювали вимірюванням температури за співвідношення води і вапна (В/В) 1 : 10 та наступною обробкою отриманих даних в координатах: X – час гідратації t , хв.; Y – $dT/d(\log t)$, ⁰С/хв. [6]. Для досліджень із вапна формували циліндри діаметром 20 мм, висотою 15 мм при тиску пресування від 10,0 до 90,0 МПа. Циліндричні зразки приклеювали до стрижня та занурювали в воду або розчин електроліту. Потік води в посудині створювали обертанням коаксіального циліндру, розташованого навколо циліндричного зразка вапна. Швидкість обертання циліндра змінювали поступово від 50 до 300 об/хв. Частота обертання циліндра забезпечувала ламінарний режим руху рідини. Температуру реакційного середовища фіксували з допомогою вмонтованої термопари з точністю до 0,5⁰С. За одержаними експериментальними даними з використанням електронних таблиць Excel будували графічні залежності за методикою [7].

Вплив умов тверднення на деформацію вапняного каменю визначали на установці, зображеній на рис.1. Дослідження здійснювали так: негашене вапно у вигляді тіста з добавкою сповільнювача гідратації (борної кислоти) наносили шаром товщиною 5 мм на масивну металеву плиту (1). За такої товщини шару вапняного тіста (2), у присутності сповільнювача та наявності тепловідведення створювались умови для гідратаційного тверднення СаО [2]. Нанесений шар накривали конічною ємністю (3) з мікрометром годинникового типу. Температуру гідратації вимірювали термопарою (4) та фіксували самописцем. Для гідратації СаО з великим водо-вапняним співвідношенням, відразу після початку тужавіння, який фіксувався різким зростанням температури, в простір над вапняним тістом подавали порцію води.

Результати досліджень та їх обговорення

У практиці вітчизняного виробництва найбільшу кількість середньоактивного вапна отримують в шахтних печах з вапняків високо- та середньої твердості [8]. Низькоактивне, або високовипалене вапно одержують в кільцевих печах, які теж експлуатуються на Україні. Параметри гідратації СаО залежать від виду використаного вапна, а час перетворення в гідрат залежить від тонини розмелювання і для високовипаленого вапна цей час набагато більший ніж для низьковипаленого.

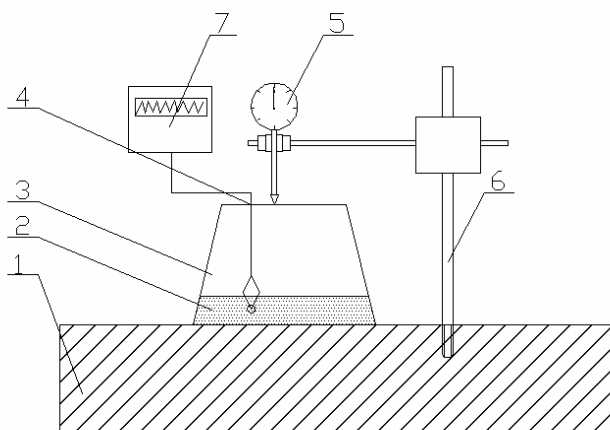


Рис. 1. Схема установки для дослідження розширення та тепловиділення при твердненні вапняного каменю: 1 – масивна металева плита; 2 – вапняне тісто; 3 – конічна ємність з поліетилену; 4 – термопара ХК; 5 – мікрометр годинникового типу; 6 – штатив; 7 – прилад для запису температури

На рис. 2 наведені результати визначення часу досягнення максимальної швидкості реакції гідратації залежно від частоти обертання коаксиального циліндра та тиску пресування, за якого отримували зразки низькоактивного вапна (НР). За тиску пресування більше ніж 40,0 МПа спостерігається прямолінійна залежність швидкості гідратації СаО від частоти обертання циліндра, що вказує на взаємодію СаО з водою в дифузійній області.

Для середньоактивного вапна прямолінійна залежність швидкості гідратації СаО від частоти обертання спостерігається тільки за тиску пресування 80,0 МПа (рис.3). Зменшення тиску пресування знижує частку гідратації в дифузійній області і збільшує частку гідратації в кінетичній області, внаслідок зміни кількості пор в частинках вапна, через які відбувається проникнення води у внутрішні шари матеріалу [9]. У випадку лінійної залежності максимальної швидкості гідратації (рис.2) реакція відбувається в дифузійній області і саме в цьому випадку важливою є концентрація іонів Са²⁺ у розчині.

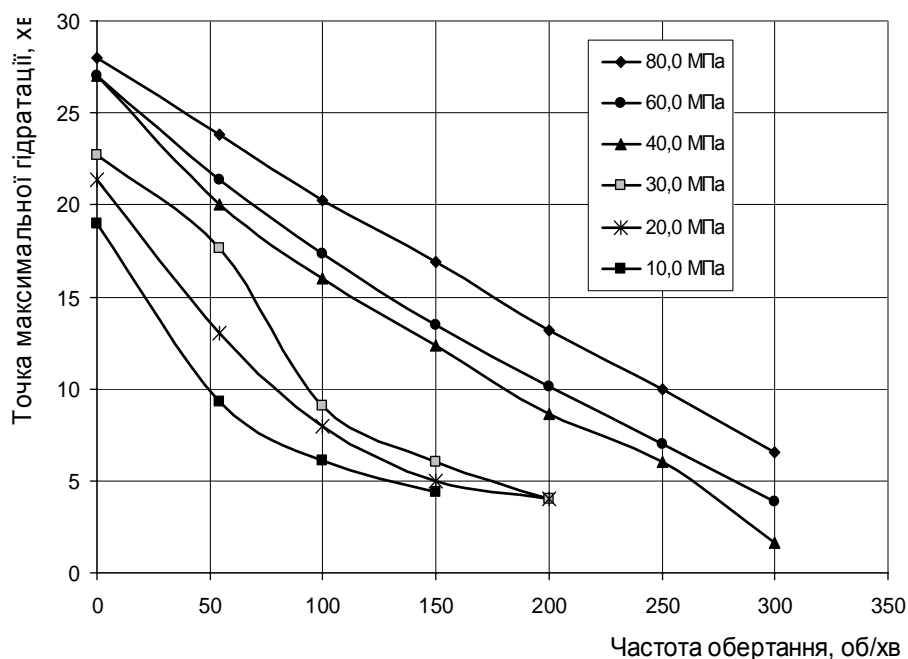


Рис. 2. Реактивність гранульованого низькоактивного вапна за різної частоти обертання циліндра та тиску пресування

Для експериментальних даних низькоактивного та середньоактивного вапна, в яких спостерігається прямо пропорційна залежність максимальної швидкості реакції від частоти обертання визначали концентрацію іонів Ca^{2+} в розчині під час проходження гідратації з використанням універсального іономіра И-160 МИ. За методикою [6] розраховували константу швидкості гідратації k_0 . Аналогічні вимірювання здійснювали для низькоактивного вапна гранульованого за тиску пресування 80,0 МПа та різній частоті обертання циліндру в розчинах речовин, що змінюють розчинність $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Для цього використовували 0,1 М розчин Na_2CO_3 , 0,1 М розчин H_3BO_3 та насичений розчин $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. На рис. 4 наведено залежність k_0 від швидкості обертання коаксиального циліндру. Найменша швидкість гідратації CaO спостерігається в 0,1 М розчині натрію карбонату. Це пов'язано зі збільшенням концентрації OH^- у результаті взаємодії Na_2CO_3 з $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Водночас, H_3BO_3 та $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ збільшують значення константи k_0 . Гіпс, як відомо [2], зменшує ступінь пересичення $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а H_3BO_3 утворює боратні комплекси [3], що зміщує рівновагу праворуч.

За високих водо-вапняних співвідношень в суспензіях низькоактивного негашеного вапна його взаємодія з водою відбувається в дифузійній області за розчинним механізмом:

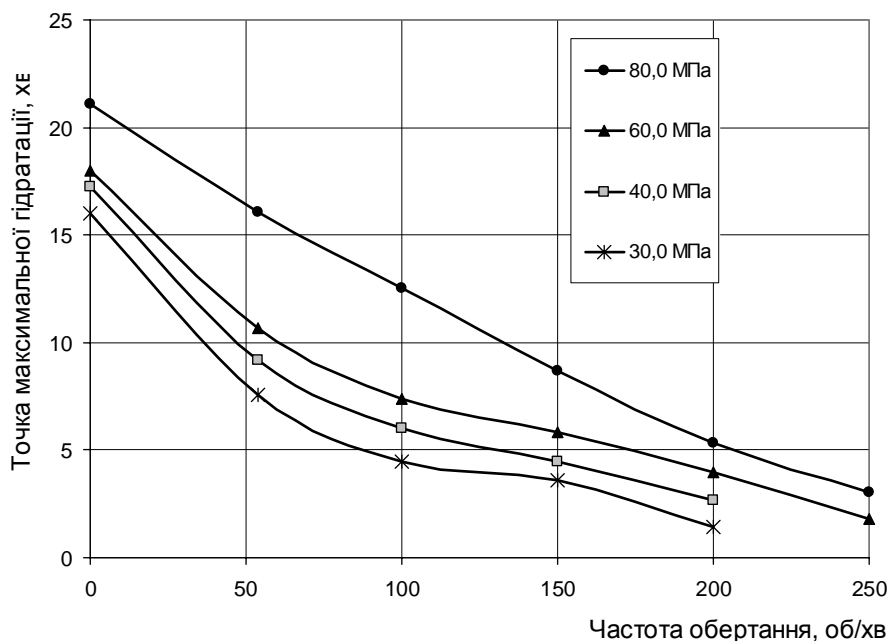


Рис.3. Реактивність гранульованого середньо-активного вапна при різній частоті обертання циліндра та тиску пресування

- хімічна взаємодія CaO з водою та утворення Ca(OH)₂ ;
- дисоціація Ca(OH)₂ в воді за схемою:

$$\text{Ca(OH)}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2\text{OH}^- ;$$
- перенесення іонів Ca²⁺ та OH⁻ з поверхні частинок CaO у розчин.

Третя стадія контролюється дифузією, а дисоціація Ca(OH)₂ відбувається в квазірівноважному стані. В таких умовах на поверхні частинок вапна утворюється прошарок Ca(OH)₂, товщина якого та швидкість руйнування впливають на кінетичні параметри гідратації CaO.

Результати визначення питомої поверхні гашеного вапна, отриманого гасінням CaO з різною кількістю води, підтверджують механізм гідратації та обмежувальний характер дифузійної області (табл.1). Величина питомої поверхні гідратного вапна обернено пропорційно залежить від водо-вапняного співвідношення В/В. В реальних умовах, під час використання вапняних в'язучих, це відношення є ще меншим, що збільшує питому поверхню гідратного вапна та призводить до неконтрольованого розширення вапняного каменю.

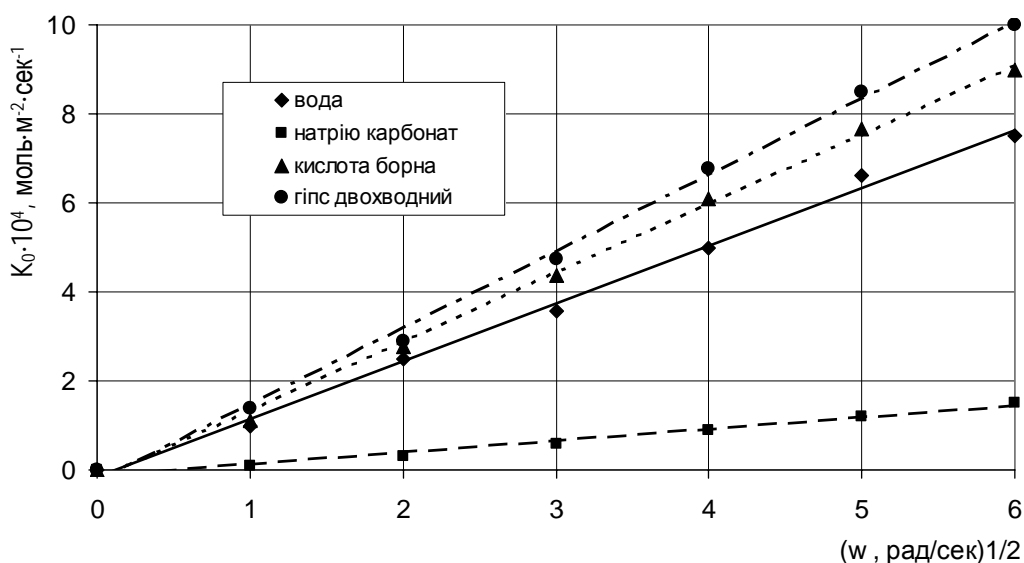


Рис.4. Залежність константи швидкості реакції гідратації CaO у воді та в розчинах електролітів від частоти обертання коаксиального циліндру

НЯ

(тобто при $V/V \geq 2,0$) визначається дифузійними явищами і залежить від ступеня пересичення рідкої фази по $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Зростання швидкості гасіння вапна під час введення деяких добавок пов'язане з стрімким ростом ступеня пересичення фази по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та дестабілізацією асоціатів і зародків гідроксиду кальцію.

Таблиця 1

Вплив водо-вапняного співвідношення на питому поверхню гідратного вапна

Величина питомої поверхні, м ² /кг, при V/V							
2	4	6	8	10	12	14	16
5260	4800	4600	4400	4010	3800	3550	3400

Дисперсія розмірів внутрішніх пор, які утворились під час випалу вапняку є важливим чинником впливу на кінетику гасіння, а швидкість дифузії води у внутрішні шари частинок CaO є визначальним чинником другої стадії гасіння [9].

Визначення тепловиділення двох типів вапна, низькоактивного (отриманого в кільцевій печі) та середньоактивного (із шахтної печі) показало, що за однакових температур випалу (1250 °C) кінетика їх гасіння значно відрізняється, що зумовлено характером пористості негашеного вапна.

Дисперсність та розмір пор негашеного вапна досліджували змішуючи його з водою за температури $+4^{\circ}\text{C}$ (рис.5). Питому поверхню вапна та розмір частинок змінювали тривалістю розмелювання в кульовому млині. Дослідженням седиментації суспензії вапна в етанолі за допомогою торсійних ваг визначали середній розмір його частинок. За мінімального значення V/V , розмір частинок високовипаленого вапна не впливає на рухливість суспензії, що свідчить про відсутність внутрішнього масопереносу. Водночас, на кривій 1 водопотреби середньоактивного вапна (рис. 5) не спостерігається вираженого мінімуму значень V/V , що вказує на більш полідисперсний характер внутрішньої пористості.

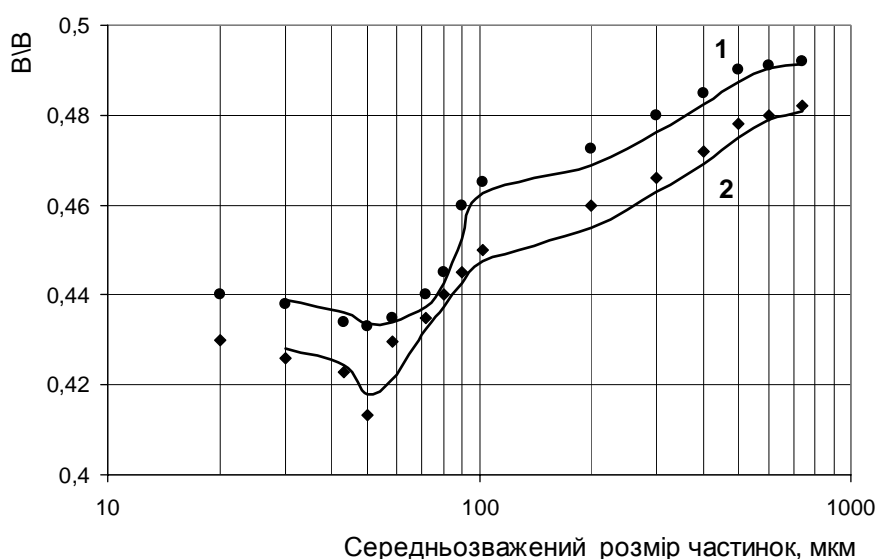


Рис. 5. Зміна водопотреби вапняного в'язучого за однакової рухливості суміші за Сутгардом ($180\pm 5\text{мм}$) залежно від тоники розмелювання за температури води $+4^{\circ}\text{C}$:
1 – середньоактивне вапно; 2 – низькоактивне вапно

Механізм гідратації CaO значною мірою залежить від кількості води, використаної для приготування вапняного тіста. На деформаційній кривій вапняного каменю, що тверднув без надлишку води (рис.6, а, 1) присутні два інтервали, в яких деформації розширення є максимальними. В першому інтервалі (20-70 хв.) відбувається структуроутворення, яке супроводжується ростом кристалів портландиту та утворенням кристалічного каркасу. Другий інтервал (200-600 хв.), на нашу думку, відноситься до стадії взаємодії CaO з водою за топохімічним механізмом. У другому інтервалі до 60 % води, що використана для затворення, зв'язана в структурі портландиту або утворює кристалогідратну форму типу $\text{Ca(OH)}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [1]. Тобто, гідратація відбувається в умовах недостачі порової рідини. Це, в свою чергу,

призводить до утворення гідратованого прошарку на поверхні частинок CaO, який відривається від поверхні та викликає розширення системи. Невеликий температурний максимум (рис.б, б, 1) вказує на зростання швидкості гідратації.

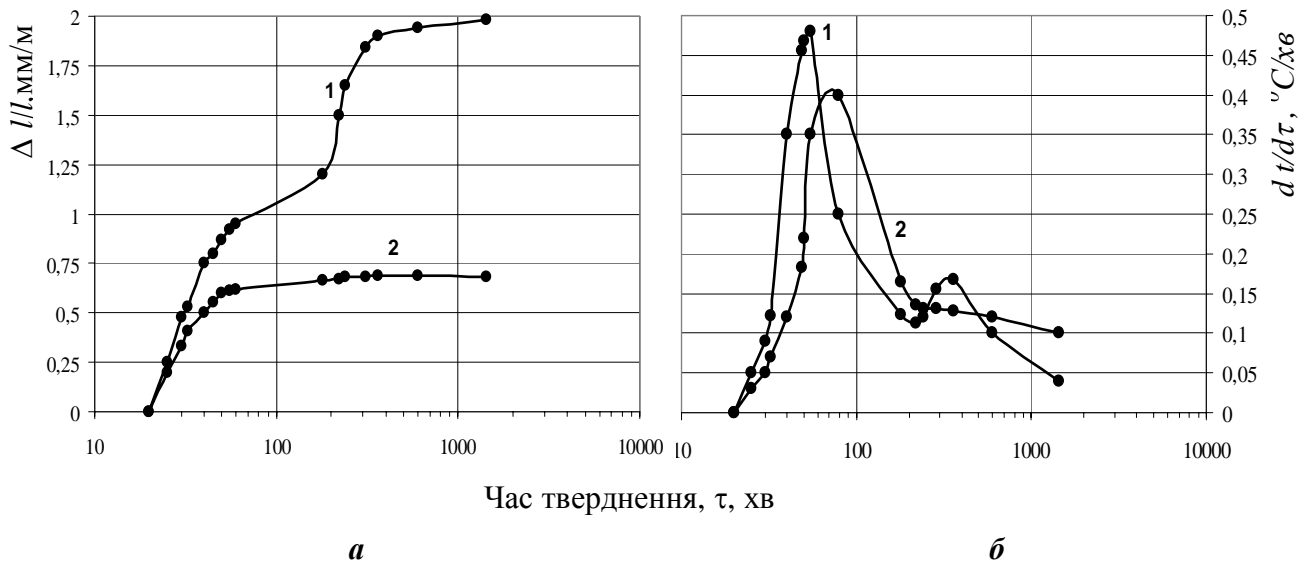


Рис.б. Вплив умов тверднення на розширення (а) та кінетику тепловиділення (б) CaO з добавкою 2,0 мас.% H₃BO₃: 1 – за V/V = 0,4; 2 – за V/V=0,8

В умовах зовнішнього підведення води на деформаційній кривій присутня тільки одна ділянка, на якій деформація є максимальною (рис.б, а, 2). Цей період знаходиться в межах початку та кінця тужавіння. Період топохімічної гідратації відсутній, що підтверджує відсутність максимуму на температурній кривій (рис.б, б, 2).

Відмітимо, що в основі топохімічної гідратації CaO лежить явище пептизації [10]. Пептизація частинок вапна відбувається без значного механічного впливу внаслідок проникнення води в поверхневі мікрощілини, що утворилися під час випалу кальцію карбонату. Пептизацію розділяють на адсорбційну та хімічну. Адсорбційна пептизація значно підсилюється утворенням адсорбційних прошарків гідрофільних добавок (поверхнево-активних речовин). Хімічна пептизація відбувається внаслідок гідратації CaO в утворених мікротріщинах та супроводжується збільшенням об'єму кристалічної ґратки CaO при входженні в неї молекул води. Адсорбційна та хімічна пептизації руйнують зерна вапна. Дрібні зерна розколюються та від них відділяються дрібні частинки колоїдних розмірів. Це збільшує поверхню вапна та підвищує швидкість гідратації. На нашу думку, адсорбційна пептизація відіграє важливу роль під час гідратації CaO, який характеризується невеликою механічною міцністю кристалічної ґратки.

У результаті адсорбційної пептизації, яка посилюється поверхнево-активними речовинами, колоїдні частинки $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не повністю стабілізовані водою, утворюють коагуляційну структуру. Розчин стає пересиченим відносно крупніших кристаликів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, які перетворюються в зародки кристалізації. В перший момент після затворення, вся вода механічно утримується в утвореній структурі. Кількість адсорбованої води, враховуючи, що прошарок може мати товщину до 100 молекул, складає не більше 10 %. Кількість адсорбованої води стрімко зростає на початку пептизації. При цьому, її кількість досягає максимального значення, а потім зменшується за рахунок перекристалізації колоїдних новоутворень, що зумовлено зростанням розмірів гідратів під час формування кристалічної структури вапняного каменю. Вода, що звільняється при цьому, хімічно зв'язується з CaO . Проте, в основному гідратація проходить за рахунок води, що механічно утримується в коагуляційній сітці гелю $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В кінцевому випадку адсорбційна пептизація призводить до різкого розширення системи [11].

Адсорбційну пептизацію вивчали за впливом поверхнево-активних речовин на розширення вапняного каменю. Для цього як гідрофільні ПАР використовували лігносульфонат кальцію та сахарозу [11]. Обидва компоненти різко сповільнюють швидкість гідратації CaO , проте кінцевим продуктом за їхньої присутності є не міцний вапняний камінь, а саме високодисперсне вапно. В обох випадках (гідратація без доступу надлишкової води та при підведенні води в зону реакції) вапняне тісто перетворюється на рихлу структуру. Наприклад (рис.7), під час введення в склад вапняного тіста 1,0 мас. %

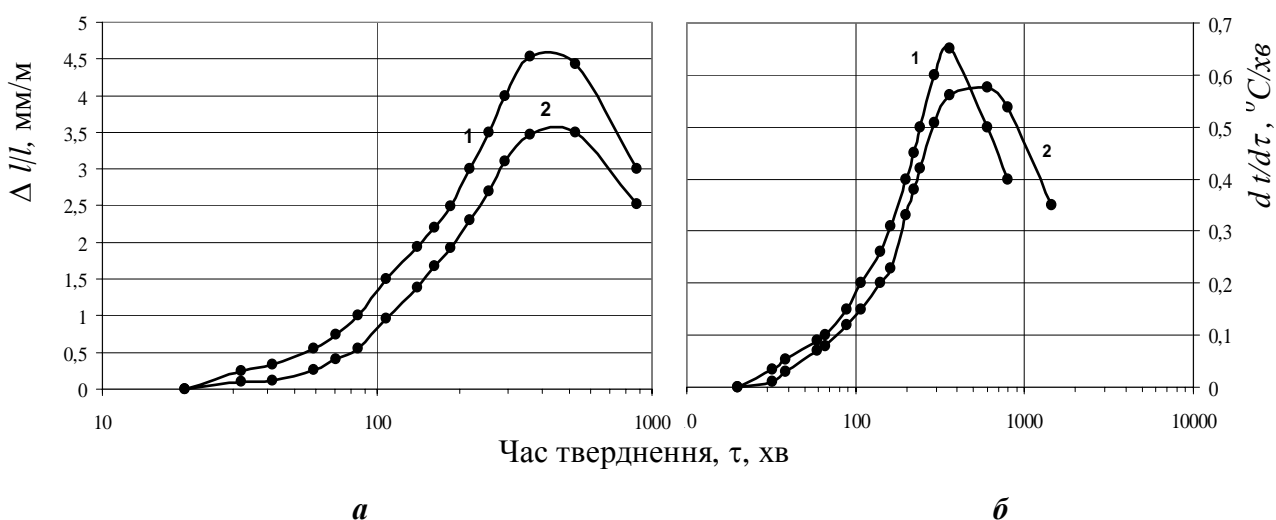


Рис.7. Вплив умов тверднення на розширення (а) та кінетику тепловиділення (б) CaO з добавкою 1,0 мас.% ЛСТ: 1 – за $V/V = 0,4$; 2 – за $V/V = 0,8$

лігносульфонату кальцію (ЛСТ) початок тужавіння збільшується до 6 год. У подальшому температура, незважаючи на тепловідведення, стрімко зростає, що зумовлює розширення і саморуйнування структури. Сахароза аналогічно впливає на гідратацію CaO.

Висновки

Згідно кінетичних досліджень за низьких значень водно-вапняного співвідношення та у присутності ПАР (лігносульфонатів та сахарози) гідратація CaO відбувається за топохімічним механізмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Lõhmus, H. A Trend to the Production of Calcium Hydroxide and Precipitated Calcium Carbonate with Defined Properties / Hilja Lõhmus, Ahto Rääni, Urve Kallavus and Rein Reiska // The Canadian Journal of Chemical Engineering. – 2002. – Vol. 80. – P. 911-919.
2. Осин Б. В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В. Осин, В. А. Ульянова, В. В. Волкова // Изв. вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 10. – С.73-76.
3. Лащенко Н. В. Твердофазовая гидратация воздушной извести / Н. В. Лащенко. – Строительные материалы. – 1981. – № 11. – С.31.
4. Serris E. Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction / E. Serris, Favergeon, L, Pijolat, M [та ін.] // Cem. and Concr. Res. – 2011. – Vol. 41, Issue 10. – P.1078-1084.
5. Boynton, R. S. Chemistry and technology of lime and limestone. 2nd ed.– John Wiley & Sons, Inc, New York, 1980. – 578 p.
6. Ian M.Ritchie. The Kinetics of Lime Slaking / Ian M.Ritchie and Xu Bing-An // Hydrometallurgy. – 1990. – № 23. – P. 377–396.
7. An empirical study of factors influencing lime slaking. Part I: production and storage conditions / J.H. Potgieter, S.S. Potgieter, S.J.Moja [et al.] // Minerals Engineering. – 2002. – № 15. – P.201-203.
8. Руденко О. В. Производство извести и энергозатраты в шахтных и во вращающихся печах / О. В. Руденко, О. И. Федорищев, В. А. Мартыненко // Строительство, материаловедение, машиностроение: Сб. науч. трудов. Вып.4. Днепропетровск, 2009. – С. 294-308.

9. Wolter A. The kinetics of the hydration of quicklime / A. Wolter, S. Luger, G. Schaefer // Cement Lime Gypsum. – 2004. – № 8. – P. 60-68.
10. Киреев Ю.Н. О взаимодействии минералов портландцементного клинкера с растворами сахара / Ю. Н. Киреев, Л. Л. Нестерова, И. Г. Лугинина // Цемент и его применение. – 1999. – №4. – С. 19-21.
11. Нестерова Л.Л. Микроструктура цементного камня / Л. Л. Нестерова, И. Г. Лугинина, Л. Д. Шахова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2010. – 103 с.

Я.Б. Якимечко, В.А. Волошинец

Кинетические параметры гидратации СаО в растворах электролитов.

Рассмотрены особенности гидратации разных видов негашеной извести: низко- и среднереактивной. Разработаны оригинальные методики для определения кинетических параметров гидратации СаО. Показано, что первая стадия гидратации проходит в диффузионной области, причем, важную роль играет характер внутренней пористости извести. Изменение растворимости Са(ОН)₂ и образование нерастворимых комплексов при введении добавок Н₃ВО₃, Na₂СО₃ и СаSO₄·2Н₂О влияет на константу скорости гидратации. В присутствии поверхностно-активных веществ и при низких водо-известковых соотношениях оксид кальция гидратируется по топохимической схеме, при этом важную роль играют явления адсорбционной и химической пептизации. При этих условиях возрастает удельная поверхность гидратной извести и происходит не контролируемый процесс расширения известкового камня.

Ключевые слова: не гашеная известь, гидратация, кинетические параметры, диффузия, топохимическая реакция, пептизация, гидратационное твердение.

Y. B. Yakymechko, V. A. Voloshinets

Kinetic parameters of CaO hydration in electrolyte solutions.

In the article there are considered hydration characteristics of various types of industrial quicklime with low and medium levels of reactivity. The original methods for determination of the kinetic parameters of CaO hydration were developed. It is shown that the first stage of hydration takes place in diffusion region; moreover it was proved that the nature of internal porosity of lime plays an important role in the given process. Change in the solubility of Ca(OH)₂ and the formation of insoluble complexes with the introduction of additives: H₃BO₃, Na₂CO₃ and CaSO₄·2H₂O effect on the rate constant of hydration. In the presence of surfactants at low water-lime ratio the quicklime is hydrated by the topochemical scheme, the important role played by adsorption phenomena and chemical peptization. Under these conditions, increases the specific surface area of hydrated lime, and the uncontrolled expansion of lime stone.

Keywords: quicklime, hydration, kinetic parameters, diffusion, topological chemistry reaction, peptization, hydrational hardening.