

УДК 666.9.015.42:666.971.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ГИДРАТАЦИИ ИЗВЕСТИ РАСТВОРАМИ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Д-р хим. наук А.Н. Плугин, д-р техн. наук Г.Н. Шабанова,
канд. техн. наук С.А. Киселева

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ВАПНА РОЗЧИНАМИ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Д-р хім. наук А.М. Плугін, д-р техн. наук Г.М. Шабанова,
канд. техн. наук С.А. Кисельова

FEATURES OF LIME HYDRATATION PROCESS BY ELECTROLYTE SOLUTIONS

Doct. of chem. sciences A. Plugin, doct. of techn. sciences G. Shabanova,
cand. of techn. sciences S. Kiseleva

В статье рассмотрены особенности процесса гидратации извести растворами электролитов, проанализировано их влияние на параметры гашения извести и кремнеземсодержащего вяжущего – температуру и время гашения. Разработано представление о механизме действия растворов электролитов на параметры гашения и процесс гидратации извести, основанное на отношении произведения концентраций ионов, составляющих твердое вещество, к произведению растворимости данного вещества.

Ключевые слова: известь, гидратация, температура гашения, время гашения, электролиты, ионы, произведение растворимости.

У статті розглянуто особливості процесу гідратації вапна розчинами електролітів, виконано аналіз їх впливу на параметри гашення вапна та кремнеземвмісного в'язучого. Розроблено уявлення про механізм дії розчинів електролітів на параметри гашення й процес гідратації вапна, яке базується на відношенні добутку концентрацій іонів, що складають тверду речовину, до добутку розчинності даної речовини.

Ключові слова: вапно, гідратація, температура гашення, час гашення, електроліти, іони, добуток розчинності.

In the article, the features of lime hydration process by electrolyte solutions are considered. Their influence on the lime slaking parameters (temperature and time) as well as silica containing binder is analyzed. Mechanism of electrolyte solutions action on the parameters of slaking and hydration process of lime is proposed. Given fact is based on the ratio between concentrations product of ions consisting of solid substance and solubility product of given one.

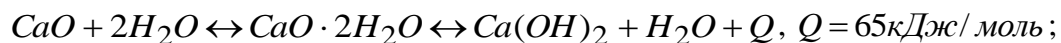
Keywords: lime, hydration, temperature of slaking, time of slaking, electrolytes, ions, solubility product.

Постановка проблеми. Процессы гидратации в системе $CaO - H_2O$, являющейся частью системы $CaO - SiO_2 - H_2O$, имеют большое практическое значение при разработке современных строительных материалов. Известь

является одним из основных компонентов вяжущего силикатных сырьевых смесей, что делает актуальной модификацию вяжущих материалов в системе $CaO - H_2O$. Такая модификация вяжущих может быть достигнута путем введения различных

добавок, например, хорошо растворимых неорганических соединений, что позволит регулировать кинетику процессов, протекающих в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$.

Анализ последних исследований и публикаций. Процесс гидратации CaO исследовался многими авторами [1-4]. На кинетику процесса и свойства образовавшихся гидратов влияют многие факторы, в том числе температура, pH раствора и наличие определенных ионов. Модификация веществ в системе $CaO - H_2O$ растворами электролитов, например, $NaOH$, Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $MgSO_4$, $Al_2(SO_4)_3$, $NaCl$, KCl , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 , H_3BO_3 , влияет на константу скорости гидратации за счет изменения растворимости $Ca(OH)_2$



– образующийся на поверхности частиц извести малорастворимый $Ca(OH)_2$ диссоциирует на ионы Ca^{2+} и OH^- , переносимые в процессе диффузии с поверхности частиц извести в раствор [5, 8].

При гашении избытком воды $Ca(OH)_2$ образует суспензию с частицами коллоидных размеров (от $2 \cdot 10^{-8}$ до $5 \cdot 10^{-7}$ м). На поверхности дисперсной фазы адсорбируются молекулы воды, образуя положительно заряженные мицеллы, способные взаимодействовать, например, с частицами кремнезема, несущими на поверхности отрицательный заряд. При низких водо-известковых соотношениях гидратацию, в основном, обуславливает вода, механически удерживаемая в коагуляционной сетке геля $Ca(OH)_2$ [6, 9, 10].

Кинетика гашения извести изменяется в присутствии добавок электролитов. Процесс гидратации ускоряется при введении добавок, образующих более растворимые, по сравнению с $Ca(OH)_2$, соединения и замедляется добавками, образующими малорастворимые оболочки на поверхности частиц извести [8]. По некоторым данным, добавка $NaOH$

и образования нерастворимых комплексов [5-7].

При взаимодействии извести с водой, сразу после их контакта, происходит растворение CaO с образованием кальций гидроксида, при этом процесс можно подразделить на следующие стадии:

– впитывание воды с образованием метастабильной кристаллогидратной формы – оксигидрата кальция $CaO \cdot 2H_2O$, причем порошок исходной извести уплотняется;

– оксигидрат кальция самопроизвольно разлагается с выделением большого количества тепла, превращаясь в порошкообразный продукт:

ускоряет гидратацию извести, по другим сведениям – замедляет [6, 11]. Добавки K_2CO_3 и $MgSO_4$ замедляют гашение извести, добавки солей хлоридов металлов повышают растворимость извести и увеличивают скорость ее гашения за счет образования более растворимых комплексных солей [12-14]. Электролиты с многовалентными анионами (K_2SO_4 , $CaSO_4$ и др.) приводят к замедлению гидратации, а с одновалентными (KCl , $CaCl_2$, KNO_3 и др.) – препятствуют образованию пленки и ускоряют гидратацию [8]. Также известно, что добавки кремнезема и глинозема повышают растворимость извести [6].

Постановка цели и задачи исследования. Целью данного исследования является установление механизма влияния электролитов с различными катионной и анионной составляющими на процесс гидратации извести, что позволит целенаправленно управлять кинетикой процесса гидратации в системе $CaO - H_2O$.

Основная часть исследования. Для достижения поставленной цели исследовано влияние добавок некоторых хорошо растворимых неорганических соединений на физико-технические

Будівельні матеріали та конструкції

параметры гашения извести и вяжущего, состоящего из смеси извести и кремнеземсодержащего отхода мелющих тел.

В исследовании применялись материалы:

– комовая известь (ООО «Завод ЗЖК» корпорации "Харьковские строительные материалы»);

– тонкодисперсный кремнеземистый отход производства мелющих тел (г. Славянск, Донецкая обл.), в котором 92 масс.% составляет SiO_2 в виде β -кварца, а удельная поверхность отхода $-1710 \text{ м}^2/\text{кг}$ [15];

– добавки 2 % растворов солей K_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, $NaOH$,

$MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, $CaCl_2$ (в пересчете на безводные соединения).

Скорость и температура гашения извести и вяжущего (отношение компонентов «известь : отход мелющих тел = 1 : 1») определялись по стандартной методике [16]. Дисперсность извести соответствует проходу сквозь сито 900 $\text{отв}/\text{см}^2$, вяжущего – проходу сквозь сито № 008. Данные о соединениях, образующихся в растворе извести с добавками, произведения их растворимости, а также результаты исследований представлены в таблице.

Таблица

Зависимость времени и температуры гашения от вида добавки-электролита

Вид добавки электролита	Образующиеся с CaO соединения	Значение произведения растворимости IP	Источник	Параметры гашения			
				для извести		для вяжущего	
				температура, $^{\circ}C$	время, мин	температура, $^{\circ}C$	время, мин
H_2O	$Ca(OH)_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$	[17]	96	2	57	3,5
$NaOH$	$NaOH$ $Ca(OH)_2$	– $3,1 \cdot 10^{-5}$	– [17]	64	9,5	62	3,5
K_2CO_3	$CaCO_3$ KOH	$4,8 \cdot 10^{-9}$ –	[17, 18] –	77	5,5	62	4,0
$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$ $CaCl_2$	$1,2 \cdot 10^{-11}$ –	[19] –	72	2,0	68	1,0
$CaCl_2$	$Ca(OH)_2$ $CaCl_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$ –	[17] –	85	1,0	62	1,0
$BaCl_2$	$Ca(OH)_2$ $Ba(OH)_2$ $CaCl_2$	$3,1 \cdot 10^{-5}$ $5,0 \cdot 10^{-3}$ –	[17] [20] –	84	2,0	61	2,5
$AlCl_3$	$Al(OH)_3$ $CaCl_2$	$6,0 \cdot 10^{-13}$ –	[21] –	92	1,5	77	1,0
$MgSO_4$	$Mg(OH)_2$ $CaSO_4$	$1,8 \cdot 10^{-11}$ $6,1 \cdot 10^{-5}$	[19] [17]	60	10,5	49	13,5
$Al_2(SO_4)_3$	$CaSO_4$ $Al(OH)_3$	$6,1 \cdot 10^{-5}$ $6,0 \cdot 10^{-13}$	[17] [21]	88	2,5	73	2,5

Анализ результатов исследований показал, что все рассмотренные добавки-электролиты снизили температуру гашения

извести относительно температуры гашения водой ($96^{\circ}C$).

Добавки $MgSO_4$, $NaOH$, K_2CO_3 выступают замедлителями процессов гидратации извести. Минимальные значения параметров гашения ($60^\circ C$, $10,5$ мин) наблюдаются при использовании раствора $MgSO_4$. При взаимодействии извести с раствором $MgSO_4$ возможно протекание реакции:
 $Ca(OH)_2 + MgSO_4 \rightleftharpoons CaSO_4 + Mg(OH)_2$.
 Сравнение значений произведений растворимости $PP_{Ca(OH)_2}$, PP_{CaSO_4} и $PP_{Mg(OH)_2}$ показало, что значение $PP_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$ минимально, что ведет к снижению pH и повышению растворимости $Ca(OH)_2$. После полного связывания катионов Mg^{2+} в $Mg(OH)_2$ образуется $CaSO_4$, что ведет к образованию малорастворимой пленки на поверхности зерен $Ca(OH)_2$ и, как следствие – к уменьшению температуры и времени гашения извести.

В присутствии $NaOH$ температура гашения снижается с 96 до $64^\circ C$, а время гашения – с 2 до $9,5$ мин. Увеличение концентрации ионов OH^- ведет к соответствующему уменьшению концентрации ионов Ca^{2+} , так как значение

$$PP_{Ca(OH)_2} = [Ca^{2+}] \cdot [OH^-]^2 = 3,1 \cdot 10^{-5}$$

является константой. Это замедляет скорость образования и количество $Ca(OH)_2$ в растворе.

В присутствии добавки K_2CO_3 протекает реакция $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$, сопровождающаяся образованием малорастворимого кальций карбоната со значением $PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$, существенно меньшим, по сравнению с $PP_{Ca(OH)_2} = 3 \cdot 10^{-5}$. Это ведет к уменьшению pH и растворению $Ca(OH)_2$, что замедляет скорость гашения извести с 2 до $5,5$ мин, а температуру – с 96 до $77^\circ C$.

По сравнению с рассмотренными добавками, раствор $Al_2(SO_4)_3$ ускоряет гашение извести до $2,5$ мин. Механизм действия $Al_2(SO_4)_3$, по аналогии с вышесказанным для $MgSO_4$ и K_2CO_3 , по нашему мнению, можно объяснить образованием малорастворимого $CaSO_4$, однако сравнение произведений растворимости $PP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ и $PP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$ не позволяет сделать такой вывод. Величина произведения концентраций ионов Ca^{2+} и OH^- в растворе извести $[(6,1 \cdot 10^{-5})^{0,5} \cdot (3,1 \cdot 10^{-5})^{0,5} = 4,3 \cdot 10^{-5}]$ меньше, чем произведение растворимости $PP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$, что исключает образование осадка $CaSO_4$. Следовательно, влияние добавки $CaSO_4$ на гидратацию извести обусловлено нахождением $CaSO_4$ в растворе в ионном состоянии. Изменение скорости гашения извести связано, видимо, только с уменьшением толщины двойного электрического слоя на частицах извести, и, соответственно, с некоторым ускорением гашения извести на стадии диффузионного отвода продуктов ее растворения за счет сокращения пути диффузии.

Анализ влияния растворов хлоридов на параметры гашения извести показал, что в зависимости от природы катиона, все растворы хлоридов уменьшают температуру гашения извести, практически не изменяя кинетики (времени) гашения. Раствор $AlCl_3$ изменяет температуру гашения в наименьшей степени (с 96 до $92^\circ C$), $MgCl_2$ – в наибольшей (до $72^\circ C$), а растворы $BaCl_2$ и $CaCl_2$ – примерно одинаково (до 84 и $85^\circ C$ соответственно). Наибольшее влияние раствора $MgCl_2$ обусловлено невозможностью образования $CaCl_2$ (связанного с его высокой растворимостью) и связыванием ионов OH^- в $Mg(OH)_2$. Наименьшее влияние раствора $AlCl_3$ обусловлено образованием в щелочной среде не ионов OH^- , а ионов

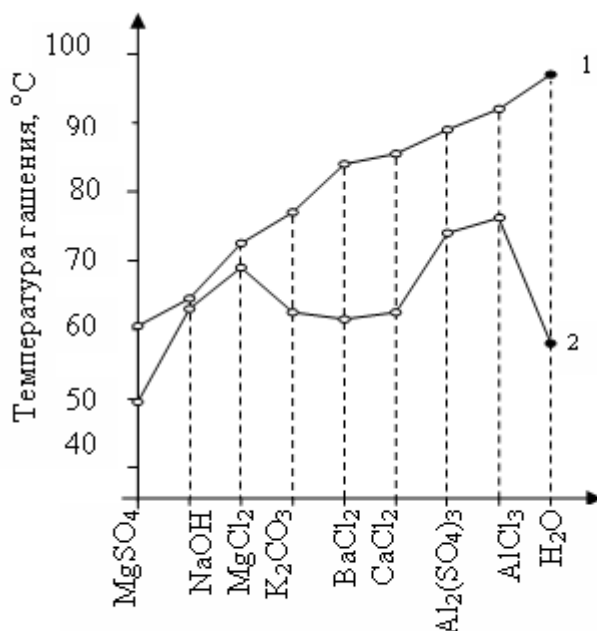
$Al(OH)_4^-$, не являючися общими для $Ca(OH)_2$ и не изменяющих его ионного произведения [22]. Добавка раствора $BaCl_2$ уменьшает температуру гашения извести незначительно, что связано с невозможностью образования $Ba(OH)_2$, произведение растворимости которого ($5 \cdot 10^{-3}$) значительно выше произведения растворимости $Ca(OH)_2$ ($3,1 \cdot 10^{-5}$), в связи с чем состав твердой фазы остается неизменным. Время гашения снижается возможно за счет некоторого увеличения скорости диффузионного отвода продуктов растворения извести. При добавлении раствора $CaCl_2$ никаких соединений, кроме $Ca(OH)_2$, в растворе не возникает. Введение добавки повышает концентрацию ионов Ca^{2+} , это приводит к снижению концентрации ионов OH^- , а следовательно и pH раствора, вызывая растворение $Ca(OH)_2$, что уменьшает время гашения извести до 1 мин.

Рассмотрим влияние растворов электролитов на процесс гидратации извести в вяжущем. Анализ результатов,

представленных в таблице, выявил существенное различие в характеристиках гидратации вяжущего с добавкой SiO_2 по сравнению с гидратацией извести без этой добавки. Так, при использовании воды температура гашения вяжущего уменьшилась с 96 до 57 °C по сравнению с гашением извести без добавки SiO_2 .

При использовании всех электролитов, за исключением магний сульфата, температура гашения вяжущего оказалась выше 57 °C – температуры гашения вяжущего водой, что можно объяснить повышением растворимости извести в присутствии добавки тонкодисперсного кремнезема [15]. Самое значительное снижение температуры гашения вяжущего наблюдается при использовании раствора $MgSO_4$: температура при этом снизилась с 57 °C до 49 °C.

Добавки растворов K_2CO_3 , $Al_2(SO_4)_3$, $AlCl_3$, $NaOH$, $MgCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$ повысили экзотермию гидратации вяжущего (см. рисунок).



Вид добавки електроліта, концентрація – 2%

Рис. Влияние добавки электролита на температуру гашения:
1 – извести CaO , 2 – вяжущего (CaO – 50 масс.%, отход SiO_2 – 50 масс.%)

Наибольшее увеличение температуры гашения наблюдается при использовании растворов, содержащих многовалентный катион Al^{3+} : $Al_2(SO_4)_3 - 73^\circ C$, $AlCl_3 - 77^\circ C$. В ряду хлоридов двухвалентных металлов ($+_{12}Mg \rightarrow +_{20}Ca \rightarrow +_{56}Ba$) температура гашения уменьшается с увеличением заряда ядра атома металла: 68, 62 и $61^\circ C$ соответственно.

Что касается времени гашения вяжущего, то при использовании воды оно составило 3,5 мин. В ряду выбранных электролитов, замедлителями процесса гидратации являются раствор $MgSO_4$ (13,5 мин) и раствор K_2CO_3 (4 мин). Раствор $NaOH$ на время гашения не повлиял, что может быть связано с его химическим взаимодействием с активной кремнеземсодержащей добавкой:
 $NaOH + SiO_2 = NaSiO_3 + H_2O$.

Растворы, содержащие многозарядные анионы SO_4^{2-} , CO_3^{2-} замедляют гидратацию извести в вяжущем по сравнению с добавками, содержащими однозарядный хлорид-ион. Все растворы хлоридов металлов ускорили взаимодействие извести в вяжущем с

водой, наиболее существенно время гашения снизилось при использовании растворов $MgCl_2$, $CaCl_2$ и $AlCl_3$ (по 1,0 мин).

Выводы. Исследовано влияние добавок-электролитов на параметры гашения извести и известково-кремнеземистого вяжущего (температуру и время гашения). Разработано представление о механизме действия растворов электролитов на параметры гашения и процесс гидратации извести, основанное на отношении произведения концентраций ионов, составляющих твердое вещество, к произведению растворимости данного вещества: произведение концентраций $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ ионов Ca^{2+} и OH^- в жидкой фазе сырьевой смеси силикатного кирпича равно произведению растворимости $PP_{Ca(OH)_2}$ в растворе $Ca(OH)_2$. Добавки-электролиты изменяют величину произведения концентраций ионов $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$, тогда как произведение растворимости $PP_{Ca(OH)_2}$ остается неизменным.

Список использованных источников

1. Knibbs N.V.S. Lime and limestone: the Origin, Occurrence, Properties, Chemistry, Analysis and Testing of Limestone, Dolomite and their Products, and theory of lime – burning and Hydration [Text] / N.V.S. Knibbs, B.J. Gee. – Canada: H.L. Hall Corporation LTD, 1974. – 232 p.
2. Осин, Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести [Текст] / Б.В. Осин, В.А. Ульянова, В.В. Волкова // Изв. вузов.: Строительство и архитектура. – 1973. – № 10. – С. 73 – 76.
3. Лашенко, Н.В. Твердофазовая гидратация воздушной извести [Текст] / Н.В. Лашенко // Строительные материалы. – 1981. – № 11. – С. 31.
4. Serris E. Study of hydration of CaO powder by gas-solid reaction [Text] / E. Serris, L. Favregeon, M. Pijolat [end oth.] // Cem. and Concr. Res. – 2011. – Vol. 41, Issue 10. – P. 1078 – 1084.
5. Якіменко, Я.Б. Кінетичні параметри гідратації CaO в розчинах електролітів [Текст] / Я.Б. Якіменко, В.А. Волошинець // Технології та дизайн. – №1 (2). – 2012. – С. 1 – 11.
6. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах [Текст] / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с.
7. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон [Текст] / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с.

8. Ведь, Е.И. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов [Текст] / Е.И. Ведь, Г.М. Бакланов, Е.Ф. Жаров. – К.: Будівельник, 1966. – 212 с.
9. Нестерова, Л.Л. Микроструктура цементного камня [Текст] / Л.Л. Нестерова, И.Г. Лугинина, Л.Д. Шахова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2010. – 103 с.
10. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества [Текст]: пособ. для студ. вузов / А.В. Волженский. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
11. Будников, П.П. Определение активности извести и ускорение ее гашения [Текст] / П.П. Будников, Л.Г. Гулинова, М.И. Гершман // Строительные материалы. – 1956. – № 7. – С. 16-25.
12. Кржеминский, С.А. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести [Текст] / С.А. Кржеминский // Сб. тр. РОСНИИМС. – 1953. – № 4. – С. 127-137.
13. Будников, П.П. К теории интенсификации процесса автоклавного твердения силикатных материалов на основе извести [Текст] / П.П. Будников, М.А. Матвеев, С.И. Юрчак // Доклады АН СССР. – 1952. – Т. 84, № 5. – С. 1021-1024.
14. Волженский, В.А. Применение зол и топливных шлаков в производстве строительных материалов [Текст] / В.А. Волженский, И.А. Иванов, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1984. – 255 с.
15. Корогодская, А.Н. Использование отходов химического производства при изготовлении барийсодержащих цементов на их основе [Текст] / А.Н. Корогодская, Г.Н. Шабанова, И.В. Гуренко и др. // Строительные материалы. – 2004. – № 3. – С. 14-15.
16. Бутт, Ю.М. Практикум по химической технологии вяжущих материалов [Текст] / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1973. – 500 с.
17. Алексеев, В.Н. Количественный анализ [Текст] / В.Н. Алексеев. – М.: Госхимиздат, 1963. – 568 с.
18. Полинг, Л.К. Общая химия [Текст] / Л.К. Полинг; пер. с англ. В.М. Сахарова; под ред. М.Х. Карапетьянца. – 3-е изд. – М.: Мир, 1974. – 846 с.
19. Надеинский, Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии [Текст] / Б.П. Надеинский. – М.: Высшая школа, 1959. – 444 с.
20. Технический анализ [Текст] / К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Гернер. – 2-е изд. – М.: Высшая школа, 1972. – 488 с.
21. Киреев, В.А. Курс физической химии: учебн. для хим. спец. вузов [Текст] / В.А. Киреев. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832 с.
22. Глинка, Н.Л. Общая химия: учеб. пос. для студ. вузов [Текст] / Н.Л. Глинка. – 19-е изд., перераб. – М., 1977. – 720 с.

Плугін Аркадій Миколайович, доктор хімічних наук, професор кафедри будівельних матеріалів Української державної академії залізничного транспорту. Тел.: (057) 730-10-63.

Шабанова Галина Миколаївна, доктор технічних наук, професор кафедри технології кераміки, вогнеупорів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут». Тел.: (057) 707-60-51. E-mail: gshabanova@kpi.kharkov.ua.

Кисельова Світлана Олександрівна, кандидат технічних наук кафедри охорони праці та навколишнього середовища Української державної академії залізничного транспорту. Тел.: (057) 730-10-57. E-mail: kiselyovasa@ukr.net.

Plugin Arkady, doct. of chem. sciences, professor department of building materials Ukrainian State Academy of Railway Transport . Tel. : (057) 730 -10 - 63.

Shabanova Galina, doct. of techn. sciences, department of technology professor of ceramics, refractories , glass and emaley National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute". Tel. : (057) 707-60-51. E-mail: gshabanova@kpi.kharkov.ua.

Kiseleva Svetlana, cand. of techn. sciences department of Occupational Health and the Environment Ukrainian State Academy of Railway Transport . Tel. : (057) 730-10-57 . E-mail: kiselyovasa@ukr.net.
