

С.О. КИСЕЛЬОВА, канд. техн. наук, доц., УкрДАЗТ, Харків

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ГІДРАТАЦІЇ ВАПНА ПІД ВПЛИВОМ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

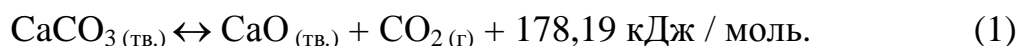
У статті досліджуються особливості процесів гідратації модифікованого вапна в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$. З метою встановлення механізмів дії розчинів електролітів на особливості процесів гідратації вапна досліджено вплив на параметри гасіння вапна електролітів з різною природою катіонної та аніонної складових. Аналіз результатів досліджень виконано на підставі уявлень про процеси, які відбуваються в колоїдних системах. Запропоновано хімізм реакцій, які відбуваються в системі. Встановлено механізм дії електролітів на процеси гідратації вапна. Визначено, що на їх кінетику впливає зміна рН дисперсійного середовища, яка обумовлена введенням до системи розчинів електролітів та супроводжується утворенням нових сполук при взаємодії вапна з водою. Також на процес гідратації вапна впливають розчинність новоутворених сполук та коагулююча дія іонів, що складають молекулу електроліту.

Ключові слова: вапно, гідратація, колоїдна система, електроліт, температура гасіння, час гасіння, добуток розчинності, коагуляція.

Вступ. При створенні сучасних будівельних матеріалів на основі в'язучих матеріалів важливе значення має уявлення про закономірності перебігу процесів в двохкомпонентній системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$.

Вапно є поширеним в'язучим матеріалом, тому актуальною стає така модифікація системи $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$, яка дозволить регулювати кінетику процесів гідратації з метою створення будівельних матеріалів з прогнозованими експлуатаційними властивостями. Одним з напрямів модифікації системи $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ є введення до її складу розчинів неорганічних добавок-електролітів.

Аналіз досліджень. Вапно отримують шляхом випалу карбонатної сировини (вапняк, крейда, мармур та ін.) при температурі від 900 до 950 °С, дисоціація кальцій карбонату відбувається по схемі:



Кристалічна решітка кальцій оксиду відноситься до кубічної сингонії, спайність – досконала по кубу, тип кристалічної решітки – кубічна гранецентрована, параметр $a = 0,4807$ нм, показник переломлення $N = 1,836$, твердість за шкалою Мооса 3,5, питома густина 3320 кг/м^3 [1, 2].

© С.О. Кисельова, 2014

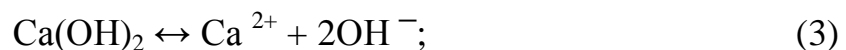
Взаємодія меленого вапна з водою з утворенням кальцій гідроксиду є складним процесом, в якому виділяють декілька стадій:

- Взаємодія вапна з водою з утворенням метастабільного кристалогідрату – оксигідрату кальцію $\text{CaO}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, на даному етапі вапняний порошок ущільнюється;

- Самовільне розкладання оксигідрату кальцію з виділенням великої кількості тепла та утворенням порошкоподібного продукту – гідратованого вапна, процес відбувається за схемою:



- Утворений на поверхні часток вапна малорозчинний кальцій гідроксид дисоціює по схемі:



- Катіони кальцію Ca^{2+} і гідроксид-іони OH^- в процесі дифузії переходять з поверхні часток вапна в розчин.

Гідратоване вапно $\text{Ca}(\text{OH})_2$ кристалізується в гексагональній кристалічній системі (рисунок) [2 – 4].

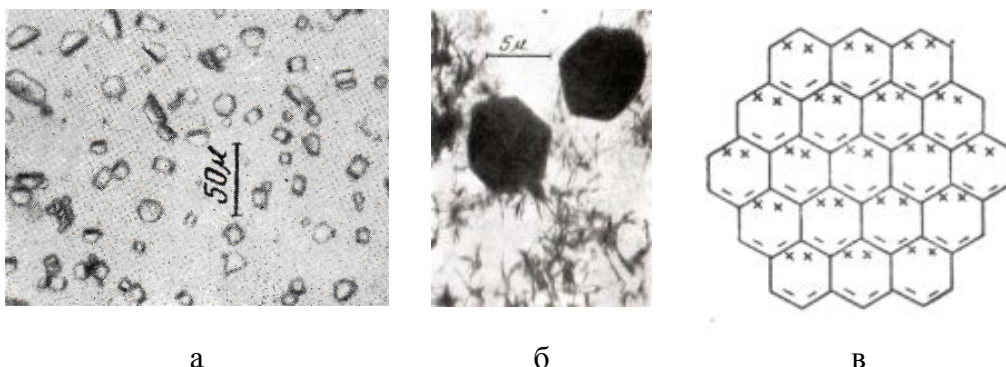


Рисунок – Особливості кристалічної структури кальцій гідроксиду: а – кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$, б – електронна мікрофотографія кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$, в – схема утворення пластівців гідратованого вапна за рахунок взаємного тяжіння різнойменних ділянок окремих кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

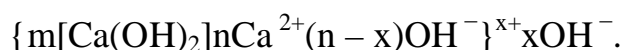
В процесі гасіння вапна при використанні надлишку води утворюється суспензія кальцій гідроксиду з частками колоїдних розмірів (від 20 до 500 нм).

При низькому водно-вапняному відношенні гідратацію, в основному, обумовлює вода, що механічно утримується сіткою гелю $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [2, 5, 6].

На поверхні часток дисперсної фази адсорбуються молекули води з утворенням міцел:

- 1 – з кристалів $\text{Ca}(\text{OH})_2$ утворюється ядро міцели;
- 2 – молекули $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на поверхні ядра дисоціюють на іони Ca^{2+} та OH^- ;
- 3 – навколо ядра утворюється адсорбційний шар із споріднених з $\text{Ca}(\text{OH})_2$ потенціалвизначальних катіонів Ca^{2+} , які притягують компенсуючі гідроксид-іони OH^- ;
- 4 – за адсорбційним шаром утворюється дифузійний шар з протиіонів OH^- .

Будову міцели можна записати у вигляді:



Утворена міцела є носієм позитивного заряду і здатна взаємодіяти з частками, що несуть негативний заряд поверхні (наприклад, з частками кремнезему). Якщо до води додати речовину-електроліт, коагуляція колоїдної системи прискорюється [7, 8].

На кінетику процесу гідратації вапна та властивості утворених гідратів впливає багато факторів, таких як температура, рН розчину, а також наявність іонів електролітів [2, 5, 8].

Процес гідратації вапна можна прискорити добавками:

- 1 – які утворюють більш розчинні, порівняно з $\text{Ca}(\text{OH})_2$, сполуки;
- 2 – електролітами з одновалентними аніонами (KCl , CaCl_2 , KNO_3 та ін.);
- 3 – добавками кремнезему та глинозему.

Уповільнюють процес гідратації добавки, що утворюють на поверхні часток вапна малорозчинні оболонки; наприклад, електроліти з багатовалентними аніонами (CaSO_4 , K_2CO_3 , Na_2SiO_3 та ін.) [2 – 6, 9].

Метою даного дослідження є встановлення механізму дії електролітів з катіонною та аніонною складовою різної природи на процес гідратації вапна, що надасть змогу спрямованого регулювання процесів гідратації в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$.

Для досягнення мети досліджено вплив неорганічних добавок електролітів на параметри гасіння вапна.

Результати досліджень. У роботі використано мелене грудкове вапно, дисперсність якого відповідала проходу крізь сито 900 отв/см² (ТОВ «Завод ЗЖК» корпорації «Харківські будівельні матеріали») та добавки 2 % розчинів K_2CO_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NaOH , $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,

BaCl₂·2H₂O, CaCl₂ (з перерахуванням на безводні сполуки). Швидкість і температура гасіння вапна встановлювалась за методиками [10].

Під час перебігу реакцій між вапном та водою в присутності розчинів електролітів, крім Ca(OH)₂, можуть утворюватись інші малодисоціюючі речовини, коефіцієнт розчинності яких залежить від будови їх молекул, міцності зв'язків в них, від температури та ін. [11]. Обрані для аналізу значення величин добутку розчинності сполук, що утворюються в розчині при взаємодії вапна з добавками електролітів, а також результати досліджень параметрів гасіння вапна надано в таблиці.

Таблиця – Залежність параметрів гасіння вапна від виду добавки-електроліту

Вид добавки-електроліту	Сполуки, що утворюються	Величина добутку розчинності, ДР	Джерело	Параметри гасіння вапна	
				температура, °С	час, хв
H ₂ O	Ca(OH) ₂	3,1·10 ⁻⁵	[12]	96	2,0
NaOH	NaOH	–	–	64	9,5
	Ca(OH) ₂	3,1·10 ⁻⁵	[12]		
K ₂ CO ₃	CaCO ₃	4,8·10 ⁻⁹	[12]	77	5,5
	KOH	–			
MgCl ₂	Mg(OH) ₂	1,2·10 ⁻¹¹	[13]	72	2,0
	CaCl ₂	–	–		
CaCl ₂	Ca(OH) ₂	3,1·10 ⁻⁵	[12]	85	1,0
	CaCl ₂	–	–		
BaCl ₂	Ca(OH) ₂	3,1·10 ⁻⁵	[12]	84	2,0
	Ba(OH) ₂	5,0·10 ⁻³	[14]		
	CaCl ₂	–	–		
AlCl ₃	Al(OH) ₃	6,0·10 ⁻¹³	[15]	92	1,5
	CaCl ₂	–	–		
MgSO ₄	Mg(OH) ₂	1,2·10 ⁻¹¹	[13]	60	10,5
	CaSO ₄	6,1·10 ⁻⁵	[12]		
Al ₂ (SO ₄) ₃	CaSO ₄	6,1·10 ⁻⁵	[12]	88	2,5
	Al(OH) ₃	6,0·10 ⁻¹³	[15]		

З наведених даних видно, що введення до води всіх добавок, що розглядаються, призвело до зменшення температури гасіння вапна порівняно з температурою гасіння водою без добавок (96 °С).

Уповільнили процеси гідратації вапна такі речовини як MgSO₄, NaOH, K₂CO₃.

Мінімальні значення параметрів гасіння спостерігаються при використанні розчину магній сульфату (60 °С, 10,5 хв). Продуктами взаємодії малорозчинного кальцій гідроксиду ($DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$) з магній сульфатом є малодисоціюючі сполуки – кальцій сульфат ($DP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$) та магній гідроксид з найменшим значенням добутку розчинності ($DP_{Mg(OH)_2} = 1,2 \cdot 10^{-11}$). Тому, в першу чергу, зв'язуються катіони Mg^{2+} з утворенням $Mg(OH)_2$, потім в кальцій сульфат зв'язуються катіони Ca^{2+} , з утворенням плівки на поверхні зерен вапна, що запобігає процесу дифузії катіонів Ca^{2+} в розчин.

Зміна параметрів гасіння при застосуванні розчину натрій гідроксиду (64 °С, 9,5 хв) пояснюється тим, що збільшення концентрації гідроксид-іонів нерозривно сполучене зі зменшенням концентрації катіонів Ca^{2+} , так як величина добутку розчинності $Ca(OH)_2$ є константою, що уповільнює процес гідратації вапна.

Розглянемо вплив на гідратацію вапна розчину калій карбонату (параметри гасіння 77 °С, 5,5 хв). У зв'язку з тим, що величина добутку розчинності кальцій карбонату ($DP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$) набагато менша від величини добутку розчинності кальцій гідроксиду ($DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$), іони Ca^{2+} зв'язуються в карбонат. Концентрація гідроксидних іонів збільшується як внаслідок гідролізу солі K_2CO_3 так і, більшою мірою, внаслідок утворення КОН, що веде до зростання рН розчину та, відповідно до уповільнення процесу гідратації вапна.

При застосуванні розчину алюміній сульфату (параметри гасіння – 88 °С, 2,5 хв), процес гідратації вапна декілька прискорюється. Крім $Ca(OH)_2$ при взаємодії вапна з водою також утворюється кальцій сульфат та алюміній гідроксид. Аналіз добутків розчинності $DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$, $DP_{CaSO_4} = 6,1 \cdot 10^{-5}$ та $DP_{Al(OH)_3} = 6,0 \cdot 10^{-13}$ свідчить, що спочатку відбувається зв'язування гідроксид-іонів OH^- в $Al(OH)_3$, що веде до зменшення рН розчину, зростанню швидкості процесу дисоціації $Ca(OH)_2$ і, відповідно, дифузії іонів Ca^{2+} в розчин.

Кінетика гідратації вапна під впливом розчинів хлоридів двохвалентних металів не змінюється: час гасіння вапна при використанні води, а також розчинів $MgCl_2$ і $BaCl_2$ складає 2 хв. Виключенням є час гідратації вапна розчином $CaCl_2$ – 1 хв. При застосуванні розчину $AlCl_3$ з трьохвалентним катіоном час гідратації склав 1,5 хв.

Аналіз впливу розчинів хлоридів на температуру гасіння вапна показав, що всі обрані хлориди можна розмістити в порядку збільшення температури гасіння в такий ряд: найменша температура спостерігається при використанні розчину $MgCl_2$ (72 °C), приблизно рівні температури – при використанні $BaCl_2$ (84 °C) та $CaCl_2$ (85 °C) і найвища – при застосуванні розчину $AlCl_3$ (92 °C).

Механізм дії розчину $MgCl_2$ пояснюється зв'язуванням гідроксид-іонів в малорозчинний $Mg(OH)_2$, що веде до зниження лужності середовища та сприяє розчиненню $Ca(OH)_2$. Негативно заряджені хлорид-аніони (так саме, як і сульфат-аніони в розчині $MgSO_4$) оказують коагулюючу дію на позитивно заряджені частки вапна, але, на відміну від сульфат-аніонів, їх коагулююча дія набагато менша, до того ж, аніони Cl^- можуть утворювати оксихлориди кальцію, більш розчинні порівняно з $Ca(OH)_2$ [2, 5, 8].

Стосовно дії розчину $BaCl_2$, то при його використанні не утворюється сполук менш розчинних порівняно з $Ca(OH)_2$: добуток розчинності барій гідроксиду $DP_{Ba(OH)_2} = 5,0 \cdot 10^{-3}$ набагато перевищує значення $DP_{Ca(OH)_2} = 3,1 \cdot 10^{-5}$, тому склад твердої фази залишається без змін.

Механізм дії розчину $CaCl_2$ полягає в тому, що збільшення концентрації катіонів Ca^{2+} веде до зв'язування гідроксид-іонів OH^- та зміщує рівновагу реакції взаємодії вапна з водою (реакція 4) в бік утворення $Ca(OH)_2$. Хлорид-аніон утворює з катіонами Ca^{2+} більш розчинні, порівняно з $Ca(OH)_2$, оксихлориди.

Таким чином, розчиненню кальцій гідроксиду сприяють як катіон Ca^{2+} , так і хлорид-аніон, що пояснює найвищу температуру гідратації вапна серед розчинів з двохвалентними катіонами [2, 7].

Дія розчину $AlCl_3$ обумовлюється тим, що катіон алюмінію спочатку зв'язує гідроксид-іони в малорозчинний амфотерний алюміній гідроксид, з подальшим утворенням в лужному середовищі комплексного іону тетрагідроксоалюміната $[Al(OH)_4]^-$, який не є спільним з $Ca(OH)_2$ та не змінює величину іонного добутку $C_{Ca^{2+}} \cdot C_{OH^-}$ і, до того ж, додатково зв'язує OH^- , що сприяє розчиненню гідратованого вапна.

Висновки.

В ході виконаних досліджень, на основі уявлень про процеси, які відбуваються в колоїдних системах, розглянуто вплив добавок розчинів електролі-

тів на процеси, що перебігають в системі $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ та запропоновано хімізм реакцій, які відбуваються в системі.

Розроблено механізм дії електролітів на процеси гідратації вапна.

Встановлено, що параметри гасіння вапна залежать від: зміни рН дисперсійного середовища, яка обумовлена введенням електролітів та супроводжується утворенням нових сполук; від розчинності новоутворених сполук та від коагулюючої дії іонів, які складають молекулу електроліту.

Список літератури: 1. Табуничиков Н.П. Производство извести / Н.П. Табуничиков. – М.: Химия, 1974. – 240 с. 2. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Раишквич. – М.: Госстройиздат, 1961. – 232 с. 3. Якімечко Я.Б. Кінетичні параметри гідратації CaO в розчинах електролітів / Я.Б. Якімечко, В.А. Волошинець // Технології та дизайн. – 2012. – № 1 (2). – С. 1 – 11. 4. Ведь Е.И. Физико-химические основы технологии автоклавных строительных материалов / Е.И. Ведь, Г.М. Бакланов, Е.Ф. Жаров. – К.: Будівельник, 1966. – 212 с. 5. Нестерова Л.Л. Микроструктура цементного камня / Л.Л. Нестерова, И.Г. Лугинина, Л.Д. Шахова. – М.: Изд-во Ассоциации строительных вузов, 2010. – 103 с. 6. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества: для студ. вузов / А.В. Волженский. – [4-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с. 7. Медведев П.И. Физическая и коллоидная химия / П.И. Медведев. – М.: гос. изд-во сельхозлитературы, 1954. – 272 с. 8. Плагин А.Н. Коллоидно-химические основы прочности и долговечности бетона и конструкций / А.Н. Плагин, А.А. Плагин // Строительные материалы. – 2007. – № 7 (631). – С. 68 – 71. 9. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – М.: Стройиздат, 1989. – 188 с. 10. Будников П.П. Определение активности извести и ускорение ее гашения / П.П. Будников, Л.Г. Гулинова, М.И. Гершман // Строительные материалы. – 1956. – № 7. – С. 16 – 25. 11. Фролов В.В. Химия: учеб. пособие для втузов / В.В. Фролов. – М.: Высшая школа, 1975. – 544 с. 12. Алексеев В.Н. Количественный анализ / В.Н. Алексеев. – М.: Госхимиздат, 1963. – 568 с. 13. Надеинский Б.П. Теоретические обоснования и расчеты в аналитической химии / Б.П. Надеинский. – М.: Высшая школа, 1959. – 444 с. 14. Годовская К.И. Технический анализ / [К.И. Годовская, Л.В. Рябина, Г.Ю. Новик, М.М. Гернер]. – [2-е изд.]. – М.: Высшая школа, 1972. – 488 с. 15. Киреев В.А. Курс физической химии: учебн. для хим. спец. вузов / Киреев В.А. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832 с.

References: 1. Tabunshchikov N.P. Lime production / N.P. Tabunshchikov. – Moscow: Khimia, 1974. – 240 p. 2. Butt U.M. Hardening of binder at enhanceable temperature / U.M. Butt, L.N. Rashkovich. – Moscow: Gosstroyizdat, 1961. – 232 p. 3. Yakimechko Y.B. Kinetic parameters of CaO gydratation in electrolyte solutions / Y.B. Yakimechko, V.A. Voloshinets // Tekhnology ta dizayn. – 2012. – № 1 (2). – P. 1 – 11. 4. Ved' E.I. Physic and chemical foundation of technology of autoclave building materials / E.I. Ved', G.M. Baklanov, E.F. Zharov. – Kyiv: Budivel'nyk, 1966. – 212 p. 5. Nesterova L.L. Microstructure of cement stone / L.L. Nesterova, I.G. Luginina, L.D. Shakhova. – Moscow: Izdatelstvo Assotsiatsiy stroitelnykh vuzov, 2010. – 103 p. 6. Volzhenskiy A.V. Mineral binding substance: by students of higher education institutions / A.V. Volzhenskiy. – [4-th ed., remaking and complete]. – Moscow: Sroyizdat, 1986. – 464 p. 7. Medvedev P.I. Physic and colloid chemistry / P.I. Medvedev. – Moscow: gos. izd-vo selkhozliteratury, 1954. – 272 p. 8. Plugin A.N. Colloid and chemical bases of durability and longevity of concrete and constructions / A.N. Plugin, A.A. Plugin // Stroitelnye materialy. – 2007. – № 7 (631). – P. 68 – 71. 9. Ratinov V.B. Additions to concrete / V.B. Ratinov, T.I. Rozenberg. – Moscow: Sroyizdat, 1989. – 188 p. 10. Budnikov P.P. Determination of lime activity and its acceleration slaking / P.P. Budnikov, L.G. Gulanova, M.I. Gershman // Stroitelnye materialy. – 1956. – № 7. – P.16 – 25. 11. Frolov V.V. Chemistry: by students of higher technical education institutes / V.V. Frolov. – Moscow: Vyshaya shkola, 1975. – 544 p. 12. Alexeev V.N. The quantitative

analysis / V.N. Alexeev. – Moscow: Goskhimizdat, 1963. – 568 p. **13.** Nadeinskiy B.P. Theoretical bases and calculation in analytical chemistry / B.P. Nadeinskiy. – Moscow: Vyshaya shkola, 1959. – 444 p. **14.** Godovskaya K.I. Technical analysis / [K.I. Godovskaya, L.V. Ryabina, G.U. Novik, M.M. Gerner]. – Moscow: Vyshaya shkola, 1972. – 488 p. **15.** Kireev V.A. Course of physical chemistry: the textbook for chemistry specialties of higher education institutions / V.A. Kireev. – Moscow: Goskhimizdat, 1955. – 832 p.

Надійшла до редакції (Received by the editorial board) 24.05.14

УДК 666.9.015.42:666.971.3

Дослідження механізму гідратації вапна під впливом розчинів електролітів / С.О. КИСЕЛЬОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 28 (1071). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 52. – Бібліогр.: 15 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье исследованы особенности процессов гидратации модифицированной извести, протекающих в системе $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$. Чтобы выявить механизм действия добавок растворов электролитов на особенности процессов гидратации извести, исследовано влияние на параметры гашения извести электролитов с катионной и анионной составляющими разной природы. Анализ результатов исследований базируется на представлении о процессах, протекающих в коллоидных системах. Рассмотрен химизм реакций, протекающих в модифицированной системе $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$. Установлен механизм влияния растворов электролитов на процессы гидратации извести. Установлено, что процессы гидратации зависят от изменения рН дисперсионной среды, обусловленного добавками растворов электролитов, что сопровождается образованием новых соединений при взаимодействии извести и воды. На процессы гидратации также влияют растворимость новообразований и коагулирующая способность ионов, входящих в состав молекулы электролита.

Ключевые слова: известь, гидратация, коллоидная система, электролит, температура гашения, время гашения, произведение растворимости, коагуляция.

UDC 666.9.015.42:666.971.3

Investigation of lime hydration mechanism under influence of electrolyte solution / S.O. KISELEVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 45 – 52. – Bibliogr.: 15 names. – ISSN 2079-0821.

In this article the features of modified lime hydration processes in the system $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ are researched. To determine the effect mechanism of electrolyte solutions on lime hydration process the influence of electrolytes with different as cation as anion nature compounds on the lime slaking parameters are investigated. The analysis of researches results on the basis ideas about processes which take place in the colloid systems is fulfilled. Chemistry of reactions proceeding in the system $\text{CaO} - \text{H}_2\text{O}$ is proposed. Mechanism of electrolytes solutions actions on the lime hydration processes is developed. It is ascertained that dispersive medium influences on its kinetics, and it depends on electrolyte solutions addition in the system as well as leads to new compounds formation as a result of lime and water interaction. besides, solubility of new formed compounds and coagulating action of ions, from which electrolyte molecular consists of, influence on lime hydration processes.

Keyboards: lime, hydration, colloid system, electrolyte, slaking temperature, slaking time, solubility product, coagulation.