

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК НА СКОРОСТЬ ГИДРАТАЦИИ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛИЗА

В.М. Богатырев¹, Н.В. Борисенко¹, В.И. Юсыпчук²

¹Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина

²ООО «Леакон», ул. Жмеринская 22, Киев, 03148, Украина

Методом порошковой дифрактометрии исследован процесс гидролиза CaO в водной суспензии в присутствии CaCl₂, CaSO₄, KOH и осажденного SiO₂. Показана возможность применения этого метода к исследованию процессов длительностью более 20–30 мин. Установлено, что добавка высокодисперсного кремнезема к негашеной извести в количестве 1,5 % способствует образованию более мелких нанокристаллитов Ca(OH)₂ в процессе гашения. Предложенная методика может быть использована для изучения процессов кристаллообразования в концентрированных суспензиях.

Введение

Применение извести в качестве вяжущего для штукатурных, облицовочных и строительных работ известно еще со времен Древней Греции и Римской империи [1]. Усовершенствование производства и использования извести в виде оксида кальция CaO (негашеная известь) и гидроксида кальция Ca(OH)₂ (гашеная известь) сопровождается непрерывными исследованиями в области технологии производства и применения в строительных работах [2–6]. Процессы гидратации оксида кальция и материалов, содержащих CaO, относятся к важнейшим химическим превращениям при производстве гидроксида кальция и многих строительных материалов [7–10]. Кроме области строительного материаловедения, процессы гидратации-дегидратации CaO + H₂O ↔ Ca(OH)₂ исследуются для возможности создания химических накопителей солнечной энергии [11, 12], для повышения эффективности регенерации абсорбентов в технологии очистки нефтепродуктов от серы [13] и для других применений [14–16].

На процесс гидратации CaO (гашения извести) большое влияние оказывают различные добавки. Хлориды кальция, магния, бария, аммония, нитраты оказывают ускоряющее действие. Соли серной, фосфорной, щавелевой кислот замедляют процесс образования гидроксида. Поверхностно-активные вещества также являются замедлителями гашения извести. Механическое воздействие приводит к ускорению процессов гашения извести [1]. Совершенствование технологий в строительстве и применение новых материалов, учет региональной специфики промышленности и климатических условий вызывает практическую необходимость в новых добавках для регулирования скорости гашения извести CaO [17].

Рентгенофазовый метод анализа широко используется для установления структуры кальцийсодержащих твердых материалов. Важную информацию в исследовании процессов газофазной гидратации частиц CaO удается получить с применением рентгенофазового метода, используя специальные ячейки для дифракционных измерений [18, 19]. В данной работе предложена методика применения метода порошковой дифрактометрии для фазового анализа процесса гидратации оксида кальция в водных суспензиях в присутствии различных добавок с оценкой размерности формирующихся частиц Ca(OH)₂, исключая погрешность, вызываемую взаимодействием гидроксида кальция с CO₂ из атмосферного воздуха.

Материалы и методы

В качестве оксида кальция использовали известь негашеную порошкообразную (ДСТУ Б В.2.7-90-99). Вспомогательные реагенты: хлоритый кальций $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ «ч.» (ГОСТ 4161-77), гидроксид калия KOH «ч.д.а.» (ГОСТ 24363-80), строительный гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ДСТУ Б В.2.7-82:2010), SiO_2 – высокодисперсный осажденный кремнезем марки Newsil-125 (Wu Xi Que Chen Silicon Chemical Co., Ltd, Китай). Суспензию CaO с дистиллированной водой готовили на пропеллерной мешалке с регулируемым числом оборотов или на ультразвуковом диспергаторе «УЗДН-А».

Рентгенофазовые исследования проводили с использованием дифрактометра ДРОН-3М (Буревестник) с компьютерной регистрацией данных. Суспензию извести с водой после перемешивания наливали в плоскую кварцевую кювету, закрывали полипропиленовой липкой пленкой (скотч) и плотно вставляли в держатель, который затем вертикально устанавливали в дифрактометре (рис.1). Пленка не дает рефлексов на рентгенограмме и предохраняет суспензию от вытекания и контакта с углекислым газом воздуха в процессе измерения. Запись проводили непрерывно в циклическом режиме в диапазоне углов $28\text{--}40$ град 2Θ в области интенсивных рефлексов от структуры CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Размеры кристаллитов оксида и гидроксида кальция определяли по формуле Шеррера [20].

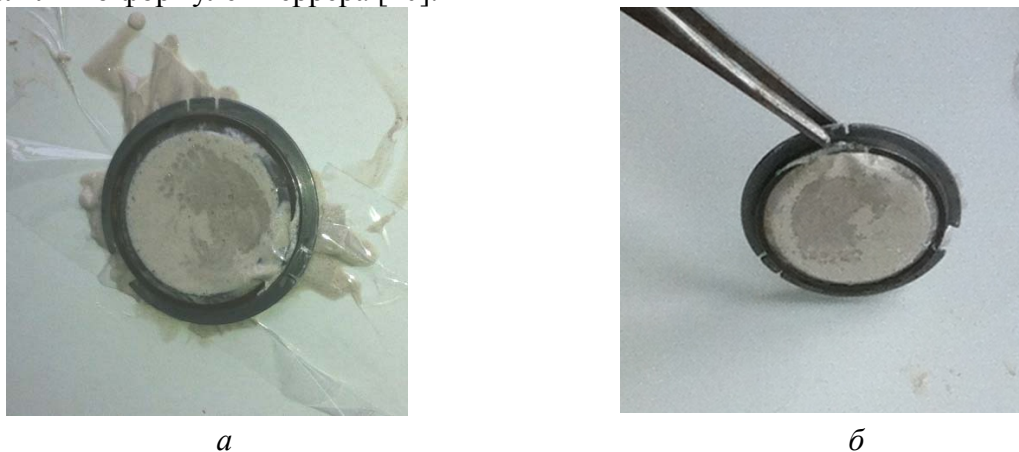


Рис. 1. Суспензия CaO в кювете: накрытая пленкой с прижимным кольцом (а); кювета в вертикальном положении перед установкой в дифрактометр (б).

Результаты и обсуждение

Эксперименты проводили в одинаковых условиях: навеска извести – 20,0 г; дистиллированная вода – 20,0 г; после добавления воды все компоненты перемешивали при скорости вращения якоря мешалки 500 об/мин в течение 2 мин. Хлорид кальция и гидроксид калия предварительно растворяли в воде. Кремнезем вводили непосредственно в сухую известь при взвешивании, затем добавляли воду. Суспензию гипса готовили интенсивным перемешиванием порошка с водой в течение 15 мин и затем смешивали с известью. Приготовление гомогенного образца, заполнение кюветы и установка в прибор занимали 10–12 мин. Поэтому начало регистрации первой дифрактограммы известковой суспензии выполняли не ранее 10 мин от контакта CaO с водой. Измерения проводили непрерывно, используя прибор в циклическом режиме. Время начала регистрации следующей дифрактограммы принимали за время гидролиза образца в этом цикле.

На рис. 2 представлена серия дифрактограмм и динамика изменения интенсивности рефлексов CaO и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в процессе гашения извести водой без дополнительных компонентов. Наблюдается уменьшение интенсивности рефлексов

при $37,4 \text{ } 2\Theta$ (JCPDS # 82-1691), принадлежащих оксиду кальция с одновременным увеличением интенсивности рефлексов при $34,1 \text{ } 2\Theta$ (JCPDS # 84-1264), соответствующих гидроксиду кальция. Рефлекс при $29,45 \text{ } 2\Theta$ (JCPDS # 85-1108) относится к примеси карбоната кальция в использованном образце и не изменяется при контакте извести с водой.

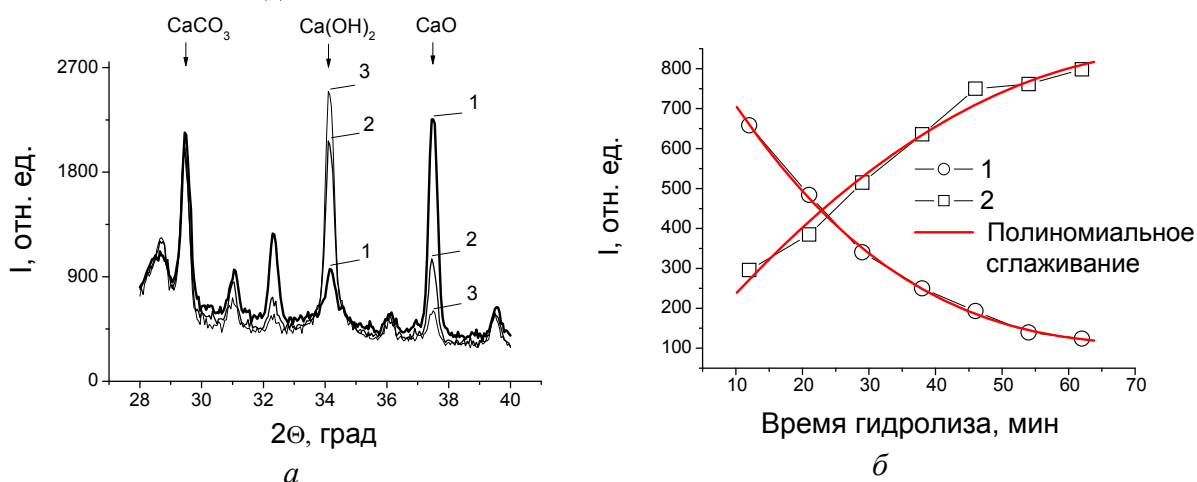


Рис. 2. Дифрактограммы CaO (а) в процессе гидролиза через 12 мин (1), 38 мин (2), 62 мин (3) и изменения интегральной интенсивности (б) рефлексов CaO (1) и Ca(OH)_2 (2) от времени гидролиза.

По скорости образования Ca(OH)_2 и убыли CaO (рис. 2, б) видно, что образец использованной негашеной извести является известью медленного гашения, когда время гашения превышает 25 мин [21].

Интенсивность рефлексов на дифрактограммах зависит не только от количества компонента в образце, но и от подготовки проб. Для более объективной оценки сравнения протекающих реакций в различных образцах использовалось отношение интенсивностей рефлексов убывающего, в результате взаимодействия с водой, оксида кальция и возрастающего гидроксида кальция. На рис. 3 приведены результаты изменения соотношения компонентов реакционной среды в процессе гашения извести водой и водными растворами солей.

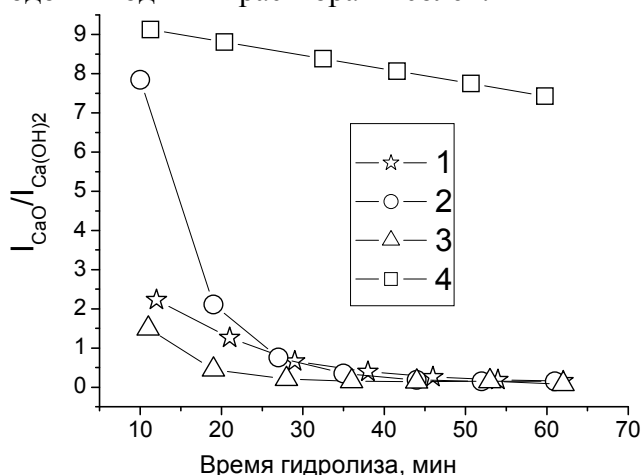
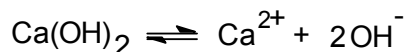


Рис. 3. Изменение отношения интегральных интенсивностей рефлексов CaO к Ca(OH)_2 в процессе гидролиза негашеной извести в воде (1), в 5 %-ной водной суспензии гипса (2), в 1 %-ном водном растворе CaCl_2 (3), в 1 %-ном растворе KOH (4).

Полученные результаты полностью совпадают с литературными данными [1]. Наблюдается ускоряющее действие хлористого кальция и замедляющее процесс гашения действие добавок сульфата кальция. Значительное снижение скорости

гидролиза наблюдается и в 1 %-ном растворе КОН. Однако в течение суток весь оксид кальция в этом образце превращается в гидроксид.

На скорость гидролиза CaO влияет ряд факторов, которые определяются размером и пористостью частиц негашеной извести, соотношением CaO–вода и температурой процесса, интенсивностью механического воздействия на реакционную смесь и присутствием в растворе оснований, кислот, солей металлов или органических ПАВ [1, 4]. Для низкоактивной извести одной из стадий, влияющих на кинетические параметры образования Ca(OH)₂, является диссоциация гидроксида кальция [6]:



В условиях нашего эксперимента с раствором КОН, в присутствии избыточного количества ионов OH⁻ скорость диссоциации гидроксида кальция, который образовался на поверхности частиц CaO, уменьшается, что затрудняет миграцию ионов Ca²⁺ от поверхности частиц в раствор и формирование отдельной фазы кристаллитов Ca(OH)₂.

На такие важные характеристики гидратированной извести, как пластичность, скорость твердения, прочность, существенное влияние могут оказывать размеры кристаллитов Ca(OH)₂, образующихся на начальных стадиях гашения извести и влияющих на дальнейшее изменение структуры известкового материала. Методом порошковой дифрактометрии исследована динамика развития кристаллических фаз в водной суспензии негашеной извести в течение 60 мин от начала гидролиза CaO. Результаты измерений относительной скорости гидролиза CaO и определения размеров образующихся кристаллитов Ca(OH)₂ показаны на рис. 4.

Сравнение интенсивности механического воздействия на скорость гидролиза CaO проводили, используя механическое перемешивание суспензии извести в течение 2 мин при 500 об/мин и обработку в ультразвуковом диспергаторе (22 кГц) в течение 30 сек после предварительного перемешивания стеклянной палочкой в стаканчике. Как видно из рис. 4, а (кривая 2), скорость превращения CaO в Ca(OH)₂ значительно возрастает и к 20 мин основная масса оксида кальция превращается в гидроксид. Однако размеры кристаллитов Ca(OH)₂ увеличиваются по сравнению с механическим перемешиванием и показывают тенденцию к быстрому дальнейшему росту.

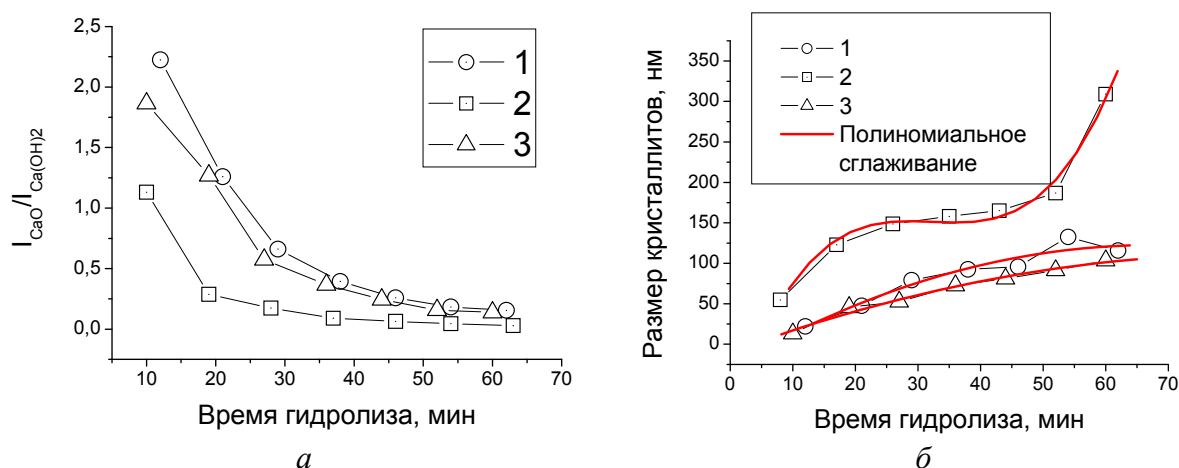


Рис. 4. Изменение скорости гидролиза CaO (а) и скорости роста размера кристаллитов Ca(OH)₂ (б) при механическом перемешивании 2 мин (1), ультразвуковой обработке 30 сек (2) и в присутствии 1,5 % масс. дисперсного кремнезема (3).

Возможность регулирования размеров кристаллитов Ca(OH)₂ исследовали внесением в известковую суспензию осажденного высокодисперсного кремнезема. Использованный в работе кремнезем предлагается, как аналог белой сажи марки БС-

120. Удельная поверхность кремнезема Newsil-125 по сертификату фирмы находится в пределах 110–140 м²/г. Введение в суспензию 0,5 –1,0 % кремнезема не показало заметных отличий в скорости гидролиза СаО и роста кристаллитов гидроксида кальция. Заметные отличия видны при использовании 1,5 % кремнезема к массе СаО (рис. 4).

Выводы

Методом порошковой дифрактометрии исследован процесс гидролиза СаО в водной суспензии в присутствии различных добавок. Показана возможность применения этого метода к исследованию процессов длительностью более 20–30 мин. Установлено, что добавка высокодисперсного кремнезема к негашеной извести в количестве 1,5 % способствует образованию более мелких кристаллитов Са(ОН)₂ в процессе гашения.

Предложенная методика может быть использована для изучения процессов кристаллообразования в концентрированных суспензиях методом порошковой дифрактометрии.

Литература

1. Пащенко А.А., Сербин В.П., Старчевская Е.А. Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1975. – 444 с.
2. Брусиловский Г.В. Производство извести. – М.: Госхимиздат, 1954. – 282 с.
3. Монастырев А.В. Производство извести. – М.: Высшая школа, 1986. – 192 с.
4. Бойтон Р.С. Химия и технология извести. – М: Стройиздат, 1972. – 240 с.
5. Study of the hydration of CaO powder by gas–solid reaction / E. Serris, L. Favergeon, M. Pijolat, M. Soustelle, P. Nortier, R.S. Gärtner, T. Chopin, Z. Habib / Cem. and Concr. Research. – 2011. – V. 41, Is. 10. – P. 1078–1084.
6. Якимечко Я.Б., Волошинец В.А. Кінетичні параметри гідратації СаО в розчинах електролітів // Технології та дизайн. – 2012. – Т. 2, № 1. – С. 1–11.
7. Тейлор Х. Химия цемента. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
8. Хавкин Л.М. Технология силикатного кирпича. – М.: Стройиздат, 1982. – 384 с.
9. Паращук Л.Я. Використання меленого негашеного вапна в якості компоненту для одержання розширних цементів // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т.5, № 6 (47). – С. 26–28.
10. Oil shale ash based stone formation – Hydration, hardening dynamics and phase transformations / L.-M. Raado, R. Kuusik, T. Hain, M. Uibu, P. Somelar / Oil Shale. – 2014. – V. 31, N. 1. – P. 91–101.
11. Studies of energy storage system by use of the reversible chemical reaction: CaO + H₂O ↔ Ca(OH)₂ / Fujii I., Tsuchiya K., Higano M., Jamada J. / Solar Energy. – 1985. – V. 34, N 4/5. – P. 367-377.
12. Criado Y.A., Alonso M., Abanades J.C. Kinetics of the CaO/Ca(OH)₂ hydration/dehydration reaction for thermochemical energy storage applications // Ind. Eng. Chem. Res. – 2014. – V. 53. – P. 12594–12601.
13. Maina P. Improvement of lime reactivity towards desulfurization by hydration agents // Chem Sci Trans. – 2013. – Vol. 2, Is. 1. – P. 147–159.
14. Improving transesterification acitivity of CaO with hydration technique / B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat, P. Krasae / Bioresource Technology. – 2010. – V. 101. – P. 3784–3786.
15. CaO Hydration Rate at High Temperature (~1023 K) / S.Lin, M. Harada, Y. Suzuki, H. Hatano / Energy Fuels. – 2006. – V. 20 (3). – P. 903–908.
16. Steam Hydration Reactivation of CaO-Based Sorbent in Cyclic Carbonation/Calcination for CO₂ Capture / N. Rong, Q. Wang, M. Fang, L. Cheng, Zh. Luo, K. Cen / Energy Fuels. – 2013. – V. 27, Is. 9. – P. 5332–5340.

17. Яковлев А.А., Цветков А.В. Новый комплексон - гексаметилендиаминдиантарная кислота, исследование комплексообразующих свойств, возможность применения для замедления гидратации известковых вяжущих // Всероссийская научная конференция (с международным участием) «Успехи синтеза и комплексообразования». Тезисы, ч.1. Москва. РУДН. – 2012. – С. 180.
18. Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods / K.L. Scrivener, T. Fullmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo / Cem. and Concr. Research. – 2004. – V. 34. – P. 1541–1547.
19. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с.
20. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. – М.: МИСИС, 2002. – 360 с..
21. ДСТУ Б В.2.7-90-99. Будівельні матеріали. Вапно будівельне. – Київ, 1999.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ДОБАВОК НА ШВИДКІСТЬ ГІДРАТАЦІЇ ОКСИДУ КАЛЬЦІЮ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОФАЗОВОГО АНАЛІЗУ

В.М. Богатирьов¹, М.В. Борисенко¹, В.І. Юсипчук²

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

²*ТОВ «Леакон», вул. Жмеринська 22, Київ, 03148, Україна*

Методом порошкової дифрактометрії досліджено процес гідролізу CaO у водній суспензії в присутності CaCl₂, CaSO₄, KOH та осадженого SiO₂. Показана можливість застосування цього методу для дослідження процесів, триваліших ніж 20-30 хв. Встановлено, що добавка високодисперсного кремнезему до негашеного вапна в кількості 1,5% сприяє утворенню більш дрібних нанокристалітів Ca (OH)₂ в процесі гасіння. Запропонована методика може бути використана для вивчення процесів кристалоутворення в концентрованих суспензіях.

STUDY OF ADDITIVES ON SPEED HYDRATION OF CALCIUM OXIDE BY X-RAY ANALYSIS

V.M. Bogatyrov¹, M.V. Borysenko¹, V.I. Yusypchuk²

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03680, Ukraine,*

²*JSC “Leacon”, 22 Zhmerynska Str., Kyiv 03148, Ukraine*

By powder diffraction CaO hydrolysis in aqueous suspension in the presence of CaCl₂, CaSO₄, KOH and precipitated SiO₂ was investigated. It was shown the possibility of applying this method to the study of processes longer than 20-30 minutes. It was established that the addition of silica to quicklime in an amount of 1.5% contributes to the formation of smaller nanocrystals of Ca (OH)₂ in the hydrated lime. The technique can be used to study the processes of crystal formation in concentrated suspensions.