

У наступних дослідженнях визначали час для вилуговування хлоридних мінералів із трьох (-10+5; -5+1; -1) і двох (-10+3 і -3) об'єднаних фракцій подрібненої руди. За концентраційними залежностями встановили орієнтовну тривалість процесу, а потім експериментально її перевіряли. У досліді намагалися досягнути 97–98 %-го ступеня відмивання галіту і каїніту з тим, щоб вміст СГ у кінцевому концентраті становив 2,6–2,8 %. Це відповідає ~3 %-му вмісту СГ у перерахунку на сухий продукт.

Результати експериментів показали, що задовільне вилуговування хлоридних мінералів із досліджених фракцій руди відбувається за такий час: фракція -1 – 3,5 хв; фракція -5+1 – 19 хв; фракція -10+5 – 30 хв; фракція -3 – 8 хв, а фракція -10+3 – 25 хв. Очевидно, що в об'єднаних фракціях відбувається недостатнє відмивання СГ із грубих частинок внаслідок їх неповного розкриття під час подрібнення, але це компенсується їх невеликою часткою у суміші і повним відмиванням СГ з дрібніших частинок руди.

На підставі проведених досліджень можна зробити висновок про доцільність відмивання хлоридних мінералів полімінеральної калійної руди холодною водою. Перед розчиненням подрібнену руду потрібно розділити на кілька потоків різного фракційного складу і розчиняти їх у різних умовах. Це дає змогу досягнути оптимальних ступенів вилуговування хлоридних мінералів за менший час, уникнути вторинного кристалоутворення, зменшити енерговитрати на подрібнення і розчинення руди, спростити технологію, отримати безхлоридне КМg-добриво пролонгованої дії.

1. Лунькова Ю.Н., Хабер Н.В. Производство концентрированных калийных удобрений из полиминеральных руд. – К.: Техніка, 1980. – 158 с. 2. Яворський В.Т., Блажівський К.І., Падковська Е.В. Відмивання легкорозчинних мінералів з полімінеральної калійної руди різного фракційного складу // Тези доповіді IV Української науково-технічної конференції “Сучасні проблеми технології неорганічних речовин”. – Дніпродзержинськ, 2008. – С.163–164. 3. Пат. України № 84351. Спосіб одержання шеніту із полімінеральної калійної руди / І.Ю. Костів, М.В. Карнець, М.В. Хабер. Опубл. 10.10.2008, Бюл. № 19.

УДК 666.94

Л.Я. Паращук, Я.Б. Якимечко, Б.Р. Панчук
Національний університет “Львівська політехніка”,
кафедра хімічної технології силікатів

ВПЛИВ САХАРИДІВ НА КІНЕТИКУ ГАСІННЯ ВАПНА

© Паращук Л.Я., Якимечко Я.Б., Панчук Б.Р., 2010

Досліджено процеси гасіння вапна з додаванням сахарози, глюкози та кальцинованої соди. Встановлено, що найефективнішим сповільнювачем гасіння є комбінація глюкози з содою.

Ключові слова – вапно, сахароза, глюкоза, гасіння, тепловиділення.

In work the results of researches of process of extinguishing of lime are given at introduction in water of temper different amount of saccharose, glucose and calcinated soda. It is set that most effective retarding is combination of glucose with a soda.

Keywords – lime, saccharose, glucose, extinguishing, heat emission.

Постановка проблеми. Вапно – будівельний матеріал, який широко використовується у різних галузях народного господарства і будівництва. Головним недоліком негашеного вапна під час використання його в композиційних матеріалах є збільшення об'єму при гасінні у 1,5 – 2 рази та значне тепловиділення, що призводить до руйнування новоутвореної структури [1].

За взаємодії вапна з водою утворюються двофазна система «CaO – H₂O», з водою і повітрям – трифазна система «CaO – H₂O – CO₂». Усі явища, які викликають зовнішні зміни властивостей вапняних в'язучих, можна класифікувати за цією ознакою. Вивчення процесів, що перебігають під час гасіння вапна, являють значний інтерес, оскільки знаючи їх природу, можна змінювати фазовий склад та структуру гідратів і отримувати на їх основі міцний вапняний камінь [2].

На кінетичні параметри реакції CaO з водою значною мірою впливає термічна передісторія вапняку [3]. Швидкість гідратації також змінюється залежно від кількості домішок, які містяться у випаленому продукті [4–6]. Встановлено, що під дією багатьох органічних речовин гідрофільного типу з достатньо великою кількістю гідрофільних груп в молекулі, які вводять у воду в малих дозах, гідратація вапна сповільнюється. До таких додатків належать переважно лігносульфонати сульфітно-спиртової барди, можливе також використання й інших поверхнево-активних додатків, наприклад, екстрактів рослин, сахарози, клітковини.

Швидкість гасіння вапна може бути сповільнена за введення у воду різних електролітів, які утворюють з вапном малорозчинні сполуки або знижують розчинність Ca(OH)₂. Великий практичний інтерес являє собою гіпс, усі модифікації якого сповільнюють гасіння свіжовипаленого вапна. Здатність двоводного гіпсу сповільнювати гасіння збільшується зі збільшенням його вмісту у вапні до 5 %. Сірчано-кислі солі з підвищеною розчинністю можуть сповільнювати гасіння вапна ще ефективніше, ніж гіпс. Так, сірчана кислота найсильніше сповільнює гасіння за концентрації 0,05 г-екв/л [2].

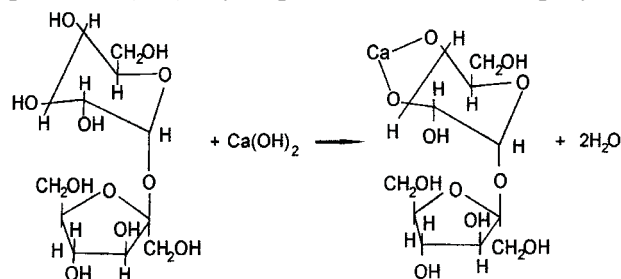
Тужавіння вапна в процесі гідратації залежить від швидкості реакції та величини водо-вапняного чинника. Величина водовапняного співвідношення визначає ступінь розігріву в'язучої системи та впливає на терміни тужавіння. Чим більше береться води для замішування, тим повільніше розігривається матеріал та збільшуються терміни тужавіння.

Мета роботи – дослідити характер впливу додатків різної природи (органічних і неорганічних), а також їх комбінації на кінетику гідратації CaO.

Методи досліджень і матеріали. Як вихідні матеріали для дослідження використовувались негашене вапно з вмістом активних CaO + MgO – 98,5 % та часом гасіння – 5 хв, а як полісахарид – технічна сахароза, моносахариду – глюкоза, а також кальцинована сода (х/ч) та натрію гідроксид, натрію хлорид. Швидкість проходження реакції оцінювали вимірюванням температури за відсутності тепловідведення в посудині Дюара. Ступінь гідратації CaO визначали з використанням термічного аналізу.

Результати досліджень. Як уже зазначалось, на швидкість гідратації CaO впливають додатки, які вводяться в середовище реакції з водою замішування. Відомо, що ефективним сповільнювачем гасіння вапна є сахароза [2]. Тому проводилися дослідження впливу різної кількості сахарози на процес гасіння вапна за стандартного водовапняного співвідношення В/В = 2.

Як бачимо з рис. 1, при додаванні 0,1% сахарози час досягнення максимальної температури збільшується з 5 хв під час гасіння вапна без додатків до 9 хв, при цьому спостерігається зниження температури на 20 °С. Збільшення кількості сахарози до 0,25 % відтягує час гасіння до 15 хв та знижує температуру до 75 °С. Слід зазначити, що на температурних кривих гасіння вапна з додатками сахарози в період з 1 до 5 хв спостерігається наявність невеликого температурного максимуму. Це може бути пов'язано з виділенням теплоти змочування та проходження екзотермічної реакції сахарози з Ca(OH)₂ з утворенням кальцію сахарату за такою схемою:



До того ж такий екзофект відсутній для вапна без додатків, оскільки він накладається на процес тепловиділення CaO, який починається відразу після додавання води.

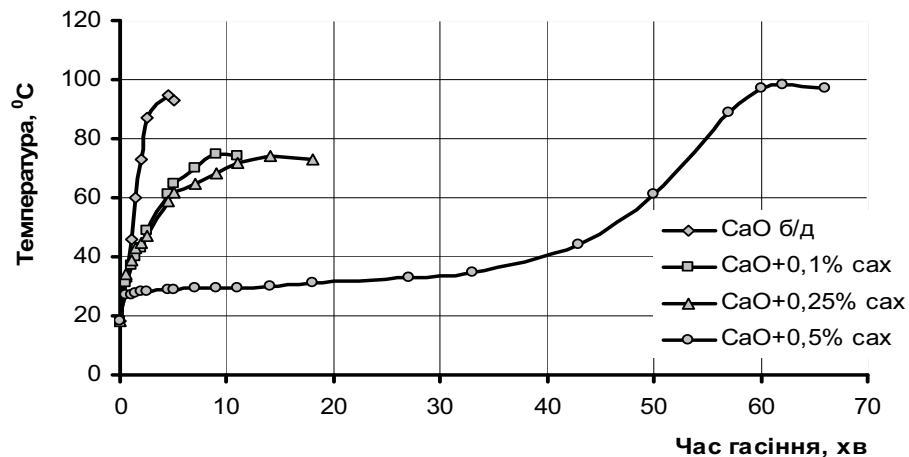


Рис. 1. Кінетика зміни температури гасіння вапна з додатком сахарози за $V/B=2,0$

Додавання 0,5 % сахарози призводило до ще більшого сповільнення реакції гасіння, яка тривала майже 65 хв, що на 1 год довше порівняно з вапном без додатків. Слід відмітити, що при цьому максимальна температура гасіння на 5°C вища, ніж у вапна без додатків.

Для повного перетворення CaO в $\text{Ca}(\text{OH})_2$ достатньо 30–35 % води, тому в роботі проводились дослідження впливу кількості води затворення на кінетику гасіння. Результати показано на рис. 2.

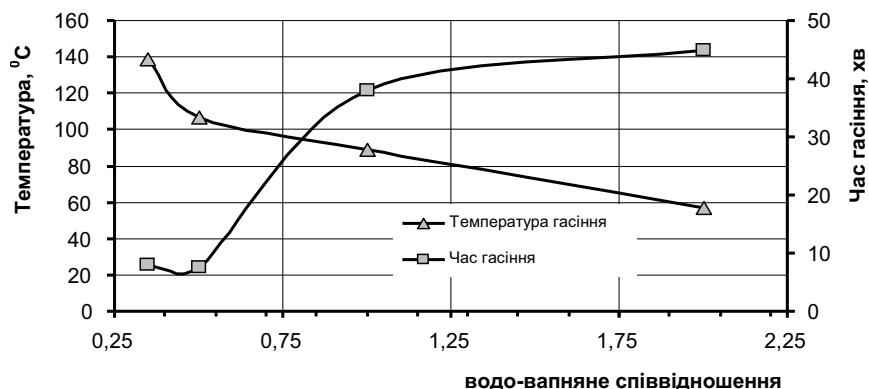


Рис. 2. Вплив водовапняного відношення на параметри гасіння вапна з додатком 1 % сахарози

Бачимо, що зменшення кількості води призводить до підвищення температури гасіння і зменшення часу її досягнення до 7,5 хв за $V/T=0,35$ і 8,5 хв за $V/T=0,5$.

Під час додавання сахарози можливе утворення солі – кальцію сахарату. Тому з метою перевірки його ролі в системі $\text{CaO}-\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}-\text{H}_2\text{O}$ проводилися дослідження гасіння вапна з додатком різної кількості кальцію сахарату за однакового водотвердого співвідношення $V/T=2$ (табл. 1). Отримання солей відбувалося шляхом розчинення сахарози та гашеного вапна в колбі з певною кількістю води (що відповідає водовапняному відношенню 2). Одержана суспензія нагрівалася до 80°C і фільтрувалася. Отримані дані свідчать про те, що на ефект сповільнення гасіння CaO не впливає утворення комплексних солей сахаратів на поверхні частинок. Так, під час додавання у воду затворення 0,5 % сахарози у насиченому розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$ відмічено зниження температури суміші після 5 хв, яка пов'язана з явищами змочування та реакції синтезу кальцію сахарату. У той самий час спостерігається зниження максимальної температури гасіння CaO з

синтезованим кальцію сахаратом на 5 °С порівняно з додатком такої самої кількості чистої сахарози. Очевидно, що ефект сповільнення пов'язаний з комплексним впливом продуктів взаємодії Ca(OH)₂ з сахарозою на колоїдну фазу, що утворюється при контакті води з поверхневими шарами частинок СаО.

Вплив способу введення сахарози на час та температуру гасіння СаО

Вид додатка	Кількість, мас %	pH розчину додатка	Час досягнення першого температурного максимуму, хв	Температура, °С	Час досягнення максимальної температури, хв	Максимальна температура, °С
Сахароза	0,5	9,09	1,5	41	20	74
Сахароза+ насичений розчин Са(ОН) ₂	0,5	12,84	2	35	18	69
Сахароза+ насичений розчин Са(ОН) ₂	1	12,86	2	28	28	69

Відомо [7], що сахароза складається з 8 гідроксильних груп, які можуть утворювати комплексні зв'язки з іонами Me²⁺ в лужному середовищі та впливати при цьому на гідрофільність поверхні СаО. З метою визначення ролі виду аніона проводилось визначення температури гасіння вапна з комплексними добавками, що складались з сахарози та натрію карбонату, натрію гідроксиду, натрію хлориду за В/В = 1. Одночасно проводилась рН-метрія розчинів додатків, за допомогою якої було встановлено, що рН комплексу NaOH+сахароза становив 12,85; рН комплексу Na₂CO₃+сахароза – 10,64 та рН комплексу NaCl+сахароза – 9,43. З рис. 3 зрозуміло, що найбільший вплив має сахароза з додатком кальцинованої соди, знижуючи температуру гасіння до 128 хв порівняно з 60 хв при додаванні натрію хлориду і 36 хв з додатком натрію гідроксиду. Температура при цьому становила 100 – 101 °С, що є на 20 °С нижче, ніж під час гасіння вапна з сахарозою за того самого водовапняного співвідношення.

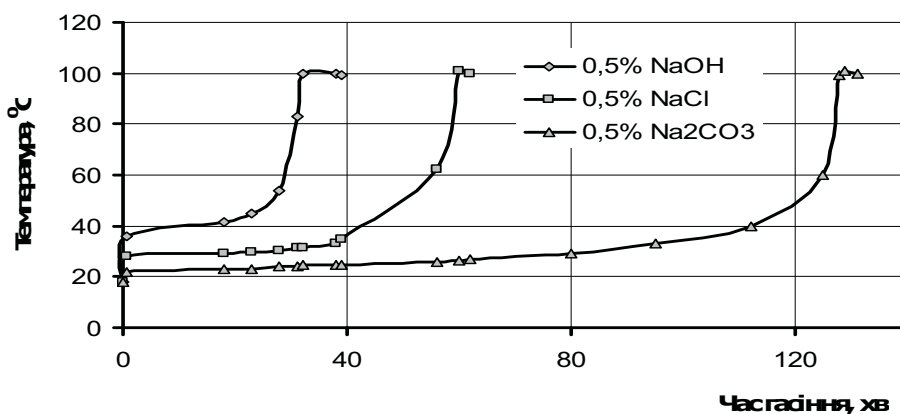


Рис. 3. Вплив виду аніона на кінетику зміни температури під час гасіння СаО з додатком 1,0 % сахарози (В/В=1)

Оскільки сахароза складається з D-глюкози і D-фруктози, тому були проведені дослідження впливу різної кількості моносахариду (глюкози) на процес гасіння вапна, а також її комбінації з кальцинованою содою (рис. 4). Додавання 1 % глюкози приводить до сповільнення реакції гасіння до 60 хв. Час гасіння вапна з комбінованим додатком за В/В=1 розтягується до 105 хв. Слід відмітити, що глюкоза на 5–10⁰ підвищує температуру гасіння вапна порівняно з сахарозою.

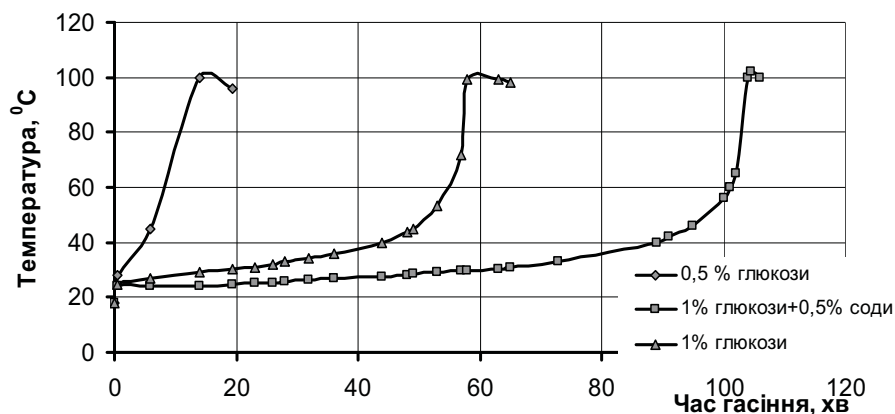


Рис. 4. Кінетика зміни температури гасіння вапна з додатком глюкози та соди ($B/B=1$)

Висновки. Показано, що ди- та моносахариди є ефективними сповільнювачами гасіння вапна. Під час введення однакових кількостей сахарози та глюкози ефективнішою є глюкоза, яка відтягує процес досягнення максимальної температури гасіння до 59 хв за $B/B = 1$. Сумісне використання сполук натрію з сахаридами проявляє ефект синергізму – взаємного підсилення сповільнюючої дії, причому найефективнішим сповільнювачем такого типу є кальцинована сода.

1. Knibbs N.V.S. *Lime and Magnesia* / N.V.S.Knibbs. – New York. D.Van Norstand Company, 1924 – 196 с. 2. Осин Б.В. *Негашенная известь как новое вяжущее вещество* / Б.В. Осин. – Промстройиздат, 1954. – 382 с. 3. *Изучение влияния температуры обжига и различных добавок на скорость гашения извести* / П.П. Будников, Л.Г. Гуллинова // Украинский химический журнал. – 1935. – Т. XI. – С. 42–48. 4. Ребиндер П.А. *Поверхностные явления и адсорбция* / В.А. Наумов // Химия коллоидов. – М.: Гостхимтехиздат, 1932. – Разд 2. – С. 118 – 195. 5. Ребиндер П.А. *Физико-механические основы действия органических поверхностно активных добавок в цементном тесте, растворах и бетонах* / П.А. Ребиндер. – М.: Промстройиздат, 1953. – 251 с. 6. Ребиндер П.А., Логинов Г.И. *Новые физико-химические пути в технологии строительных материалов* // П.А. Ребиндер, Г.И. Логинов // Вестник АН СССР. – 1951. – №10. – С. 15 – 17. 7. Сахароза [Електронний ресурс] <http://www.ximik.ru/organika/366.html>