

УДК 666.971

**ВЛИЯНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ И СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА  
НА ПРОЦЕСС ГАШЕНИЯ ИЗВЕСТИ**

*канд. биол. наук, доц. И.М. АРЦУКЕВИЧ; канд. физ-мат. наук, доц. О.Б. ЦЕХАН  
(Гродненский государственный университет им. Я. Купалы)*

*Исследуется влияние добавок – сульфата натрия и строительного гипса – на процесс гашения быстрогасящейся извести. Установлено, что важнейшие параметры процесса – максимальная температура и время достижения максимальной температуры – находятся в линейной зависимости от процентного содержания добавок. Рассчитаны уравнения регрессии и коэффициенты корреляции. В соответствии с полученными в работе данными построены математические модели, позволяющие оптимизировать технологические процессы, включающие гашение извести, рассчитать процентные концентрации добавок для достижения нужной максимальной температуры или времени ее достижения. Установлено, что сульфат натрия эффективнее, чем полуводный гипс, влияет на указанные параметры.*

На предприятиях строительной отрасли обжигом известняка, добываемого из меловых карьеров, получают продукт белого цвета – комовую известь по схеме:  $\text{CaCO}_3 + Q = \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$ . Этот пористый материал состоит главным образом из оксида кальция и частично оксида магния. Вещество это нестабильно. Более стабильным является гидроксид кальция, образующийся при добавлении воды:  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ . Это вещество обладает сильными вяжущими свойствами и является одним из самых распространенных строительных материалов. В результате испарения воды гашеная известь твердеет. Мельчайшие частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , сближаясь между собой, образуют кристаллы, которые постепенно превращаются в прочный кристаллический камень, обладающий прочностью и морозостойкостью.

В зависимости от вида сырья и технологии обжига свойства извести  $\text{CaO}$  могут сильно отличаться. Ключевыми параметрами извести являются максимальная температура гашения и время гашения. В зависимости от времени гашения различают быстрогасящуюся известь (время гашения – до 8 мин), среднегасящуюся (до 25 мин) и медленногасящуюся (свыше 25 мин). Однако высокая химическая активность извести (быстрогасящаяся известь), из-за резкого выделения большого количества тепла гидратации в короткий промежуток времени при ее дальнейшем использовании приводит к образованию рыхлой, малопрочной структуры известкового камня. Это является серьезной проблемой для предприятий, выпускающих продукцию на основе такой извести. Часто для получения камня с высокой прочностью необходимо уменьшить ее химическую активность. В качестве примера можно привести известь, получаемую Филиалом № 5 «Гродненский комбинат строительных материалов» ОАО «Красносельскстройматериалы». Данный продукт подходит для получения силикатного кирпича, но не пригоден в таком виде для производства ячеистого бетона, для которого необходима известь среднегасящаяся.

В современной технологии один из эффективных способов поддержания определенного соотношения температура/время – это введение в воду затворения химических добавок, таких как борная кислота, карбонаты и сульфаты щелочных металлов.

Цель данной работы – изучение кинетики реакции гашения извести, замедленной добавлением в среду затворения сульфата натрия и гипса, а также построение математических моделей в виде зависимостей между параметрами данного процесса и является.

**Исследовательская часть.** В работе использовались материалы: известь филиала № 5 «Гродненский комбинат строительных материалов» открытого акционерного общества «Красносельскстройматериалы»; сульфат натрия – марки «ч»; медицинский гипс – полуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Определение температуры и времени гашения извести проводилось в соответствии с ГОСТ 22688-77 (соотношение  $\text{CaO} : \text{вода} \approx 1 : 2$ ) и СТБ ЕН 459-2-2002 (соотношение  $\text{CaO} : \text{вода} = 1 : 4$ ).

Взаимодействие воды с известью – первый этап на пути к использованию вяжущих свойств  $\text{CaO}$ . Вначале изучалась кинетика реакции  $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + Q$ , а именно исследовалось изменение температуры реакции с течением времени в процессе реакции при соотношении концентраций известь : вода приблизительно 1 : 2 [1]. При смачивании водой известь бурно с ней реагировала, превращаясь в тонкий порошок. Процесс сопровождался резким выделением теплоты, частым «потрескиванием» и «постреливанием» смеси, с образованием «воронок» в местах выбрасываемого пара. Переход воды в пар сопровождался увеличением объема. При этом в зернах извести имели место внутренние растягивающие напряжения, приводящие к их измельчению в тонкий порошок и образованию рыхлой структуры – пушонки.

Как видно из представленных на рисунке 1 данных, полученных по результатам опытов, проводимых в одинаковых условиях, результаты экспериментов несколько отличаются друг от друга. Максимальная температура гашения колеблется от 70 до 75 °С, время достижения максимальной температуры –

от 2,75 до 3,75 мин. По-видимому, это связано с неравномерностью процесса обжига известняка в зоне разложения, что приводит к неоднородности (недожог или пережог) различных порций извести.

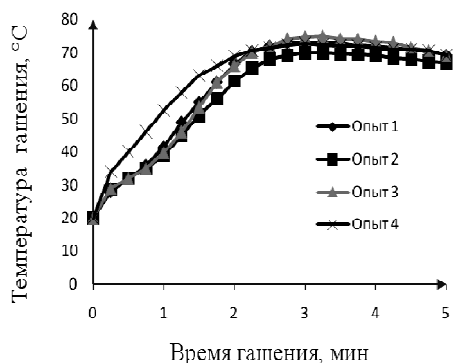


Рис. 1. Изменение температуры в процессе гашения извести (во всех опытах соотношение  $\text{CaO} : \text{H}_2\text{O} \approx 1 : 2$ )

Вместе с тем численный анализ представленных данных показывает, что кривые изменения температуры довольно хорошо согласуются с полиномиальной функцией уравнения регрессии 3-й степени.

Модель зависимости температуры гашения от времени, построенная по совокупности данных, полученных в одинаковых условиях, имеет вид:

$$y = 0,179t^3 - 5,457t^2 + 32,32t + 19,34, \quad (1)$$

где  $y$  – температура гашения извести, °C;  $t$  – время, мин.

По критерию Фишера уравнение (1) признается статистически значимым на уровне  $\alpha = 0,05$  ( $F_{\text{факт}} = 640 > F_{\text{табл}} = 0,995$ ), модель адекватна ( $R^2 = 0,960$ ), позволяет описывать динамику температуры и рассчитывать прогнозные значения максимальной температуры при гашении извести без добавок с ошибкой не более 5,6 % (средняя относительная ошибка аппроксимации равна 5,51).

В соответствии с построенной моделью средняя максимальная температура гашения данной партии извести составляла 72,4 °C и достигалась за 3 мин, то есть исследуемый образец является быстрогащейся известью, что согласуется с экспериментальными данными, представленными на рисунке 1.

С целью анализа скорости изменения температуры в процессе гашения извести рассчитаны первые разности уровней ряда температур по каждому опыту в отдельности (рис. 2).

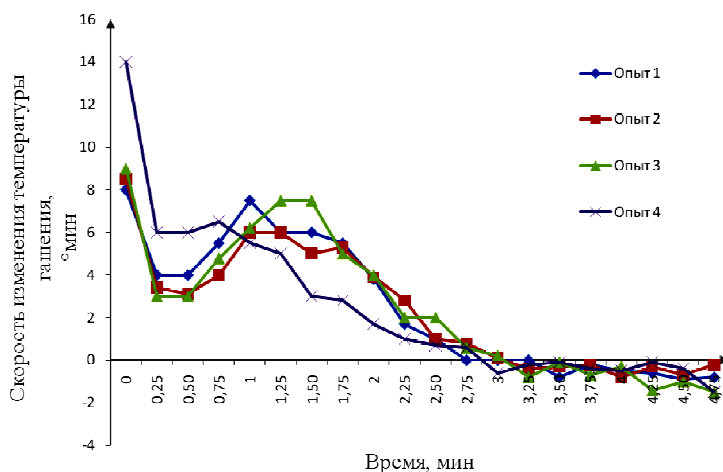


Рис. 2. Динамика скорости изменения температуры в процессе гашения извести без добавок

Из рисунка 2 отчетливо видно, что скорость реакции во всех опытах возрастает периодически, чередуясь с участками замедления реакции. Наибольшая скорость изменения температуры (8...14 °C/мин) в процессе гашения наблюдается в начале опыта. Затем в течение 15 с происходит резкое снижение скорости роста температуры (реакция тормозится) до 3...4 °C/мин. После этого спустя примерно 15 с скорость роста температуры вновь несколько увеличивается, примерно в течение 30...45 с, далее идет плавное снижение скорости роста температуры вплоть до достижения максимальной температуры гашения к

3-й минуте реакции. После этого с незначительной скоростью происходит снижение температуры (скорость становится отрицательной).

Механизм этих этапов реакции изучался неоднократно, особенно электронно-микроскопическими методами [2]. Согласно исследованиям, торможение реакции после бурного ее старта ученые связывают с лавинообразным возникновением зародышей  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которые, адсорбируясь на поверхности еще не прореагировавших кристаллов  $\text{CaO}$ , препятствуют проникновению воды в глубину известковых зерен. Кроме того, часть воды вследствие высокой температуры испаряется. Затем, по-видимому, часть кристаллов растворяется, диффузия воды восстанавливается, и реакция вновь продолжается.

Как уже подчеркивалось, при данном кинетическом механизме продуктом реакции является тонкодисперсная известь – пушонка, которая почти не способна в дальнейшем давать высокопластичное тесто. Для получения камня высокой прочности необходимо ликвидировать деструктивное влияние выделяющегося пара за счет уменьшения химической активности извести. Этот вопрос особенно актуален и в технологических процессах получения ячеистых бетонов, при производстве которых в соответствии с требованиями необходимо применять извести со временем гашения 8...15 мин. Ученые решают задачу подбором соединений, способных тормозить данную реакцию. Имеются исследования, в которых в качестве таких химических добавок использовались индивидуальные соединения или смеси борной кислоты, гипса, карбоната натрия, углеводов и др. [2; 3].

В данной работе в качестве замедлителей гашения использовали сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и полуводный гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Как видно из представленных на рисунке 3 результатов эксперимента, сульфат натрия в концентрациях 0,1; 0,5; 1; 2 % тормозит реакцию, замедляет ее скорость. Поскольку данная соль хорошо растворима в воде, то проблем равномерно распределить добавку в воде гашения не возникало. Опыты проведены в соотношении известь : вода  $\approx 1 : 2$  (образование пушонки). Максимальная температура гашения извести снижалась, а время ее достижения увеличивалось.

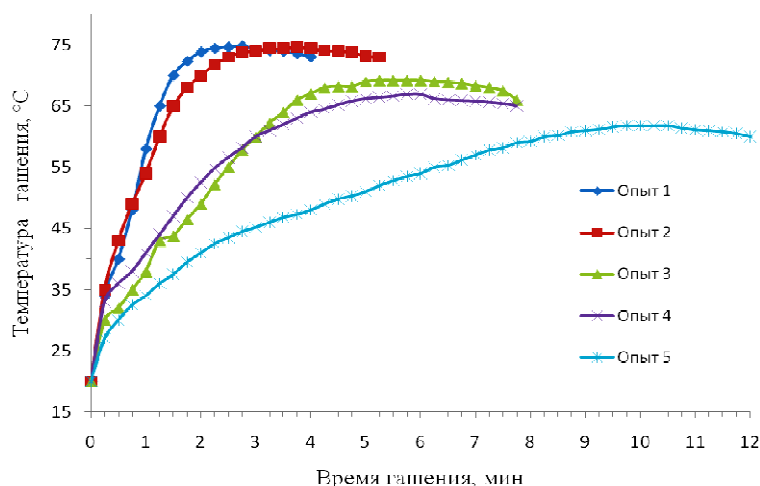


Рис. 3. Изменение температуры гашения извести в присутствии добавки сульфата натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (содержание добавки в %: 1 (контроль) – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1 %; 5 – 2 %. Соотношение  $\text{CaO}$  : вода  $\approx 1:2$ )

По данным о динамике изменения температуры гашения для каждого опыта в отдельности построены соответствующие полиномиальные регрессии. Они, как и в случае без добавок, соответствовали полиному 3-й степени. Модели и их характеристики представлены в таблице.

Модели зависимости температуры гашения от времени при различных концентрациях добавки сульфата натрия

№ опыта	Количество добавки сульфата натрия, $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , %	Вид модели	Коэффициент детерминации $R^2$	Расчетное значение критерия Фишера	Табличное значение критерия Фишера при уровне значимости 0,05
1	Контроль	$y = 1,652t^3 - 16,71t^2 + 53,76t + 19,46$	0,994	717,88	3,41
2	0,1	$y = 0,951t^3 - 11,19t^2 + 42,31t + 22,84$	0,995	1194,00	3,15
3	0,5	$y = 0,042t^3 - 1,893t^2 + 17,71t + 22,52$	0,994	1546,22	2,94
4	1	$y = 0,135t^3 - 2,818t^2 + 18,95t + 24,81$	0,990	924,00	2,94
5	2	$y = 0,014t^3 - 0,588t^2 + 7,923t + 25,67$	0,985	985,00	2,81

$y$  – температура гашения извести, °C;  $t$  – время, мин.

По критерию Фишера все модели из таблицы 1 признаются адекватными ( $R^2 > 0,900$ ) и статистически значимыми ( $F_{\text{факт}} > F_{\text{табл}}$ ) на уровне  $\alpha = 0,05$ .

С целью анализа скорости изменения температуры в процессе гашения извести были рассчитаны первые разности уровней ряда температур по каждому опыту в отдельности (рис. 4).

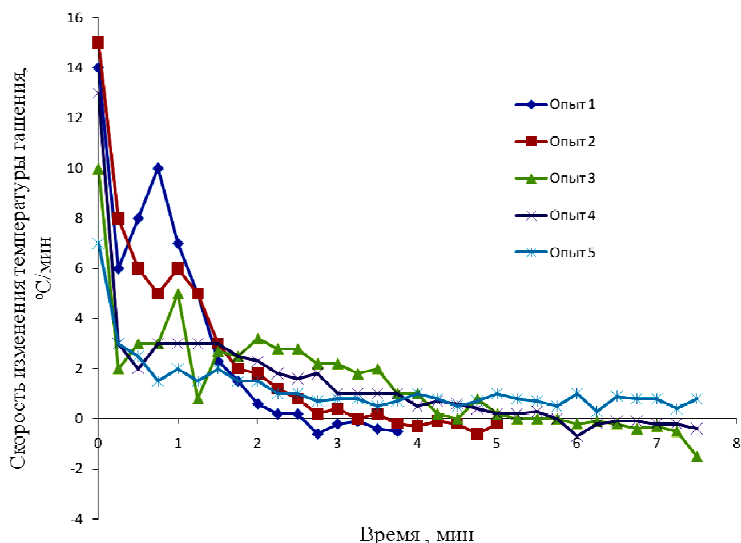


Рис. 4. Динамика скорости изменения температуры в процессе гашения извести в присутствии добавки сульфата натрия. Содержание добавки в %: 1 (контроль) – 0 %; 2 – 0,1 %; 3 – 0,5 %; 4 – 1 %; 5 – 2 %. Соотношение CaO : вода  $\approx$  1 : 2

Установлено, что характер изменения скорости аналогичен опытам без добавок. Вместе с тем из визуального анализа данных, представленных на рисунке 4, следует, что второй «пик» скорости (после некоторого ее снижения) в опытах с добавками ниже и смещен относительно контрольного опыта вправо, то есть имеет меньшее значение и происходит позже. В отличие от опытов без добавок (см. рис. 2) торможение реакции наблюдается на более длительном интервале времени (примерно до 45 с), увеличение скорости вновь до момента начала ее снижения происходит до 1,5 мин реакции. Все это подтверждает тот факт, что с ростом процентного содержания добавки сульфата натрия происходит усиление торможения реакции.

Далее проанализирована связь между временем достижения максимальной температуры гашения и процентным содержанием добавки. Анализируя влияние добавки сульфата натрия на показатели кинетики гашения извести, на основе графического представления данных (рис. 5) выдвинута гипотеза о линейной зависимости времени достижения максимальной температуры от процентного содержания добавки сульфата натрия. Построена соответствующая модель регрессии (2):

$$T = 3,234x + 3,121, \quad (2)$$

где  $T$  – время достижения максимальной температуры гашения;  $x$  – процентное содержание добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Модель признана адекватной ( $R^2 = 0,969$ ), точной (средняя относительная ошибка аппроксимации 8,7 %), статистически значимой ( $F_{\text{факт}} = 94,614 > F_{\text{табл}} = 0,837$ ) на уровне  $\alpha = 0,05$ .

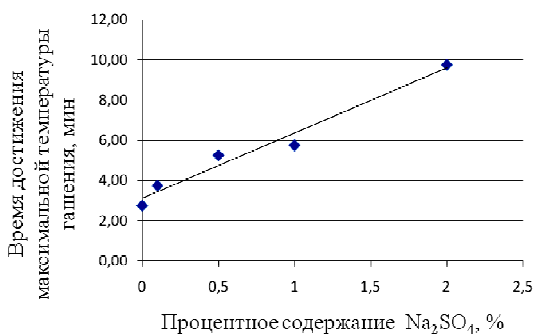


Рис. 5. Зависимость времени достижения максимальной температуры от процентного содержания сульфата натрия

Таким образом, при увеличении в смеси добавки сульфата натрия на 1 % время  $T$  достижения максимальной температуры гашения извести увеличится в среднем на 3,23 мин.

Далее были проанализированы зависимости величины максимальной температуры от процентного содержания сульфата натрия и величины максимальной температуры от времени достижения максимума температуры.

Построены соответствующие модели регрессии. Для зависимости величины максимальной температуры гашения извести от процентного содержания сульфата натрия имеем:

$$Y = -6,557x + 74,18,$$

где  $Y$  – максимальная температура гашения;  $x$  – процентное содержание добавки  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Модель признана адекватной ( $R^2 = 0,954$ ), точной (средняя относительная ошибка аппроксимации составляет 1,4 %), статистически значимой ( $F_{\text{факт}} = 62,604 > F_{\text{табл}} = 0,952$ ) на уровне  $\alpha = 0,05$ .

Для зависимости величины максимальной температуры гашения извести в присутствии сульфата натрия от времени достижения максимума температуры получили

$$Y = -1,972T + 80,21,$$

где  $Y$  – максимальная температура гашения;  $T$  – время достижения максимальной температуры гашения.

Модель признана адекватной ( $R^2 = 0,932$ ), точной (средняя относительная ошибка аппроксимации 1,52 %), статистически значимой ( $F_{\text{факт}} = 41,120 > F_{\text{табл}} = 10,130$ ) на уровне  $\alpha = 0,05$ .

Таким образом, при увеличении в смеси добавки сульфата натрия на 1 % максимальная температура гашения извести уменьшается в среднем на 6,56 °С. При увеличении времени достижения максимальной температуры гашения извести в присутствии добавки сульфата натрия на 1 % максимальная температура гашения извести уменьшается в среднем на 1,97 °С.

Во второй серии опытов исследовалось влияние на процесс гашения извести другой неорганической добавки – полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Работа с данным соединением имела свои особенности, связанные с тем, что гипс малорастворим в воде. По этой причине, он добавлялся не в воду, а в известь, и смесь тщательно перемешивалась. Однако эксперименты при соотношении  $\text{CaO} : \text{вода} \approx 1 : 2$  не дали достоверных результатов. Изменения температуры в смеси носили локальный, а поэтому недостоверный характер. «Потрескивание» и «постреливание» смеси было еще более интенсивным, чем в контрольной смеси без гипса. В связи с этим для сравнения данное исследование проводили при разных соотношениях  $\text{CaO} : \text{вода}$  (1 : 2 и 1 : 4). В первом случае образуется пушонка, а во втором – известковое тесто (СТБ ЕН 459-2-2002). Увеличение количества воды позволило более равномерно распределить добавку в смеси, однако и в этом случае трудности полностью преодолены не были. Результаты опытов представлены на рисунке 6.

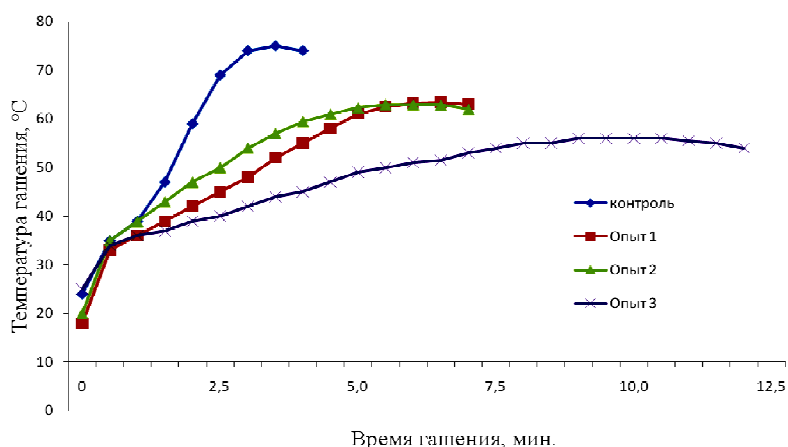


Рис. 6. Изменение температуры в процессе гашения извести в присутствии добавки полуводного гипса  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Содержание добавки в %: контроль – 0 %; 1 – 1 %; 2 – 2 %; 3 – 5 %. Соотношение  $\text{CaO} : \text{вода} = 1 : 2$

Из графиков видно, что полуводный гипс, как и сульфат натрия, также замедляет реакцию гашения, что согласуется с имеющимися данными [4; 5]. По мере увеличения процентной концентрации  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$  в среднем максимальная температура гашения снижалась, и время гашения – увеличивалось.

На основе предварительного анализа данных выдвинута гипотеза о линейной зависимости времени достижения максимальной температуры от процентного содержания добавки полуводного гипса.

Построена также соответствующая модель регрессии (3):

$$T = 0,964x + 4,196, \quad (3)$$

где  $T$  – время достижения максимальной температуры гашения;  $x$  – процентное содержание добавки  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ .

Установлено, что модель является точной (средняя относительная ошибка аппроксимации 10,8 %), статистически значимой ( $F_{\text{факт}} = 9,752 > F_{\text{табл}} = 8,526$ ) на уровне  $\alpha = 0,05$ . Адекватность модели несколько ниже, чем в случае с сульфатом натрия (коэффициент детерминации  $R^2 = 0,829$ ). Причины данного явления обсуждались выше.

Существует несколько версий, объясняющих эффект торможения данной реакции сульфатами. Kulisek K. и Bures J. выдвигают предположение [6], что добавка замедлителей в систему, в том числе и наличие сульфат-ионов, ограничивают рост кристаллов, портландита затрудняют образование центров кристаллизации и рост кристаллов  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что влияет на весь механизм гидратации. При этом образуется известковая суспензия мелкозернистого вида с малым количеством пластинчатых кристаллов. Замедление скорости гидратации при добавках 2...5 % гипса по массе извести объясняется также образованием пленок сульфата кальция на поверхности еще не прореагировавших частичек оксида кальция. При этом площадь активной поверхности извести уменьшается, и процесс гашения затягивается. Меняются условия кристаллизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Более медленная кристаллизация гидроксида кальция из пересыщенного раствора извести улучшает качество производимых изделий.

Тот факт, что именно сульфат-ион является решающим в механизме торможения данной реакции, показано в опытах с хлоридами  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [5]. Их добавление в смесь гашения приводило не к торможению, а, наоборот, к ускорению достижения максимальной температуры реакции. В то же время, как видно из данной работы, вид катиона также оказывает определенное влияние на реакцию. Сравнивая формулы моделей регрессии (2) и (3), можно сделать вывод, что  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  эффективнее тормозит гашение извести, чем аналогичная соль кальция (увеличение на 1 % в смеси гашения сульфата Na сдвигало время достижения максимальной температуры на 3,23 мин, а в случае сульфата Ca – на 0,96 мин).

Известно, что внесение подобных добавок положительно сказывается на свойствах изделий, полученных при замедлении сроков схватывания: увеличивается прочность изделий, их пластичность. Таким образом, детальное изучение влияния добавок является важным с точки зрения практической деятельности предприятий, так как в ряде случаев их применение позволяет использовать в производстве ту известь, которая считалась ранее непригодной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Известь строительная. Методы испытаний. Пункт 2.9. Определение температуры и времени гашения извести: ГОСТ 22688-77. – Введ. 01.01.1979. – М.: Госстандарт комитета Сомина по строительству, 1977. – 19 с.
2. Шпынова, Л.Г. Исследование свойств извести / Л.Г. Шпынова, С.К. Мельник, Я.Б. Якименко // Строительные материалы. – 1985. – № 6. – С. 26–27.
3. Косенко, И.Ф. Исследование процесса замедления гидратации извести / И.Ф. Косенко, В.В. Макаров // Химия и химическая технология. – 2007. – Вып. 9. – С. 101–103.
4. Process for influencing the slaking velocity of quicklime and its utilisation: Pat. DE, МПК7C04B28/10 / T. Koslowski; Sicowa Verfahrenstechnik Fuer Baustoffe GMBH & CO KG. – № 3438620, (22 October 1984).
5. Mohamad Hassibi / An Overview Of Lime Slaking And Factors That Affect The Process. Presentation to 3rd International Sorbalit Symposium, 1999 3 RD November 3–5, 1999 New Orleans, LA USA [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://carmeusena.com/sites/default/files/ctools/tr-chemco-overview-lime-slaking\\_0.pdf](http://carmeusena.com/sites/default/files/ctools/tr-chemco-overview-lime-slaking_0.pdf). – Дата доступа: 12.07.2015.
6. Kulisek, K. Problematika vapen v technologii vyroby porobetonu / K. Kulisek, J. Bures // Stavivo. – 1985. – Vol. 63, № 12. – С. 503–506.

Поступила 28.07.2015

#### THE INFLUENCE OF SODIUM SULPHATE AND GYPSUM PLASTER ON THE PROCESS OF LIME SLAKING

I. ARTSUKEVICH, V. TSEKHAN

*The influence of the chemicals – sodium sulphate and gypsum plaster – on the process of lime slaking has been researched. It has been discovered that the most significant parameters of the process – max temperature and time it takes to reach this temperature – depend on the concentration of the above of certain chemicals. The regression analysis has been performed and the correlation coefficients have been calculated. Based on this information, the mathematical models which allow calculating the concentration of the above certain chemicals for the optimization of the technological process have been calculated. It has been established that the sodium sulphate is more effective than the gypsum plaster.*