

*Представлені експериментальні результати, отриманих при дослідженні процесів гідратації  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  водою при різних співвідношеннях  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ . Встановлено певні вимоги щодо властивостей вихідної сировини ( $\text{CaO}_{\text{своб}}$ ) і визначальна роль структурних особливостей  $\text{CaO}$  на процес гідратації. Сформульовано нові вимоги до режимів випалу для отримання  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  з різною активністю, а також до чистоти карбонатної сировини*

*Ключові слова: процес, гідратація, оксид кальцію, реакція, вода, температура, кінетика, кристали*

*Представлены экспериментальные результаты, полученные при исследовании процессов гидратации  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  водой при различных соотношениях  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$ . Установлены определенные требования к свойствам исходного сырья ( $\text{CaO}_{\text{своб}}$ ) и определяющая роль структурных особенностей  $\text{CaO}$  на процесс гидратации. Сформулированы новые требования к режимам обжига для получения  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  с различной активностью, а также к чистоте карбонатного сырья*

*Ключевые слова: процесс, гидратация, оксид кальция, реакция, вода, температура, кинетика, кристаллы*

УДК 66.041

DOI: 10.15587/1729-4061.2015.55804

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ С ВОДОЙ

**В. П. Шапорев**

Доктор технических наук, профессор\*

E-mail: fiola2008@mail.ru

**И. В. Питак**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: ipitak5@gmail.com

**М. И. Васильев**

Кандидат технических наук, доцент\*

E-mail: mike\_v@i.ua

**О. Я. Питак**

Кандидат технических наук, доцент\*\*

E-mail: okatip@rambler.ru

\*Кафедра химической техники и промышленной экологии\*\*\*

\*\*Кафедра охраны труда и окружающей среды\*\*\*

\*\*\*Национальный технический университет

«Харьковский политехнический институт»

ул. Фрунзе, 21, г. Харьков, Украина, 61002

## 1. Введение

К настоящему времени в литературе имеется ограниченное количество системных публикаций, посвященных изучению особенностей формирования дисперсных структур при проведении процессов взаимодействия оксида кальция с водой при различных соотношениях молекулярных масс участвующих в реакции веществ ( $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{H}_2\text{O}/\text{CaO}$ ), а также различных физико-химических свойств участвующих реагентов. Несмотря на то, что вышеуказанные процессы положены в основу промышленных производств, таких как производство кальцинированной соды, строительных материалов, различных наполнителей, композитов, адсорбентов агрессивных газов, мелиорантов для дискриминации радионуклидов и др. [1], исследования и разработка технологических процессов производится эмпирически без учета достижений физико-химической механики дисперсных систем и свойств материалов. Успешно решаются отдельные узкие вопросы, которые носят рекомендательный ха-

рактер без учета состава и структуры используемых материалов, их соотношений и гидродинамических особенностей [2]. В связи с этим, принята попытка выяснить механизм гидратации  $\text{CaO}$  и построение дисперсных структур  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  при различных соотношениях реагирующих компонентов:  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O} = 3+4,5$  – «сухая» гидратация;  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O} = 0,3+0,4$  – «мокрая» гидратация, а также влияния на эти процессы физико-химических свойств используемых компонентов. В работе [3] представлены экспериментальные результаты по процессу «сухой» и «мокрой» гидратации  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  с получением дисперсного гидроксида кальция  $[\text{Ca}(\text{OH})_{2\text{T}}]$  и устойчивых водных суспензий  $\text{CaOH}_2$ .

## 2. Анализ литературных данных и постановка задач исследований

Анализ работы [4], посвященных проблемам гидратации  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ , показывает, что автор в зависимости от

соотношения  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$  различает процесс «сухой» гидратации, при котором поступающая на гашение вода полностью расходуется на химические реакции и испарение. Продукт гидратации представляет собой сухой порошок (пушонку) [5]. Отношение  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$  зависит от физико-химических свойств исходной извести и обычно составляет 3÷4,5. Процесс «мокрой» гидратации [6] имеет отношение  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O} = 0,3\div 0,4$ , при указанном отношении обеспечивается получение тестообразного продукта или известковой суспензии с определенной концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и пригодной для ее транспортирования по трубопроводам с помощью обычных насосов. Механизм, кинетика указанных процессов гидратации, выход готового продукта и его качество зависят от следующих основных факторов: вид, структура и химический состав карбонатной породы; температура и продолжительность ее обжига; гранулометрический состав продукта обжига; температура воды, присутствие в ней электролитов; гидродинамическая обстановка при процессе гидратации [7]. Большинство исследователей считают, что механизм процесса гидратации [8] в зависимости от отношения  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$  характеризуется рядом последовательных стадий. Так, при «сухой» гидратации выделяют стадии: адсорбции капиллярного проникновения воды вглубь частиц; хемосорбции с образованием промежуточного соединения или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; отрыв частиц с поверхности с образованием дисперсных частиц  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  [9].

Для первой стадии практическое значение имеет время, за которое частицы  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  впитывают воду до соотношения  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O} = 3\div 4,5$  и при этом не проходит хемосорбция  $\text{H}_2\text{O}$  оксидом. При этом считают [10], что вода ведет себя как примесь, внедренная в поверхность кристалла (или как структурный дефект). Хемосорбция воды и кристаллическая решетка адсорбата ведут себя как единая квантово-механическая система [11]. Расчеты показывают, что для этой стадии, определяющую роль играют электронные структуры компонентов и природа явлений на молекулярном уровне, связанных с перестройкой структуры на поверхности  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  и адсорбируемых молекул  $\text{H}_2\text{O}$  [12].

Согласно электронной теории катализа [13], почти все основные адсорбционные и каталитические свойства поверхности кристаллической решетки адсорбента определяются положением уровня Ферми. Следствие, вытекающее из самого факта существования «прочной» формы хемосорбции, есть зарядение полупроводника – возникновение в поверхностном слое объемного заряда по знаку противоположного заряду поверхности и его компенсирующего, что приводит к искривлению энергетических зон вблизи поверхности кристалла. «Прочная» форма хемосорбции – это такая форма, при которой связанная частица удерживает на себе (или около себя) свободный электрон или свободную дырку.

Таким образом, положение уровня Ферми на поверхности кристалла по сравнению с его положением в глубине оказывается сдвинутым на величину  $\Delta E_F = E_{F(V)}^+ - E_{F(S)}^+ = E_{F(S)}^- - E_{F(V)}^-$ .

Для модели свободных электронов в случае кубической решетки [13] энергия Ферми определяется следующим образом:

$$E_F = \frac{h^2}{2m} \left( \frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}, \quad (1)$$

где  $h$  – постоянная Планка,  $m$  – масса электрона,  $N$  – число свободных электронов,  $V$  – объем элементарной ячейки.

В общем случае для рассматриваемого процесса считают, что происходит адсорбция ионов  $\text{OH}^-$  на ионах  $\text{Ca}^{2+}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на ионах  $\text{O}^{2-}$ , электронные переходы от  $\text{OH}^-$  к  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием на поверхности твердого  $[\text{CaOH}]^+$  и от  $\text{O}^{2-}$  к  $\text{H}_2\text{O}$  при одновременном разрыве связей  $\text{OH}-\text{H}$  и образованием  $\text{OH}^-$  на поверхности адсорбата. При протекании этих процессов выделяется энергия (131 кДж/моль), которой достаточно для разрыва связей ионной пары  $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$  с учетом электронных процессов образования  $\text{Ca}(\text{OH})_{2T(n)}$ , а также деформации кристаллической решетки адсорбата, которая еще более увеличивается за счет адсорбции воды на уже закрепленных молекулах  $\text{H}_2\text{O}$  на поверхности. Эффекты деформации решетки, а также выделение тепловой энергии, приводят к термо-механическому (физическому) диспергированию смоченного образца  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ . Поскольку согласно выделяемой энергии для диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})_{2T(n)}$  на поверхность кристалла недостаточно, эта молекула отрывается с поверхности физически диспергируемых частиц и переходит в целом виде в реакционный объем. Таким образом происходит так называемая «химическая» диспергация в рассматриваемом процессе. Получаемый объем в конце процесса за счет «физической» и «химической» диспергации увеличивается в 2,5÷3 раза по сравнению с объемом исходных частиц  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ . Процесс сухой гидратации сопровождается большим экзотермическим эффектом, количество тепла, выделяющееся при гидратации 1 кг  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ , достаточно для нагревания образующейся дисперсной массы до 180÷250 °С. При этом тепло выделяется на стадии хемосорбции, то есть на второй стадии механизма «сухой» гидратации.

При протекании процесса «мокрой» гидратации ( $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}=0,3\div 0,4$ ) основные стадии процесса следующие: адсорбция и капиллярное проникновение воды в глубь частиц  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ ; растворение оксида кальция; образование и диссоциация промежуточных соединений; зародышеобразование и кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ; агломерация твердой фазы и структурирование суспензии.

Указанные выше стадии в практических условиях могут накладываться или замещать друг друга. В работах [10, 12, 14] установлено, что реализации отмеченного выше механизма «мокрой» гидратации и соответственно лимитирующая стадия зависят от значения pH жидкой среды (воды).

Так, при pH=7,0 наблюдается адсорбция молекул воды, их диссоциация до ионов  $\text{H}^+$ ,  $\text{OH}^-$  на поверхности  $\text{CaO}$ , электронные переходы между  $\text{OH}^-$  и  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$  и  $\text{OH}^-$ , образование на поверхности ионов  $[\text{CaOH}]^+$  и  $\text{OH}^-$ , отрыв этих ионов в жидкую фазу, образование и кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в жидкой фазе.

При pH<7,0 – повышенное содержание ионов  $\text{H}^+$  в жидкости, следовательно энергетически более выгоден маршрут: сорбции ионов  $\text{H}^+$ , разрыв связи  $\text{Ca}-\text{O}$  и переход ионов  $\text{Ca}^+$  в жидкую фазу. Жидкая фаза насы-

щается ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{OH}^-$ , а затем из пересыщенного раствора идет кристаллизация  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При  $\text{pH} \gg 7,0$  маршрут процесса следующий: адсорбция ионов  $\text{OH}^-$  на ионах  $\text{Ca}^{2+}$  и молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на ионах  $\text{O}^{2-}$ ; электронные переходы от  $\text{OH}^-$  к  $\text{Ca}^{2+}$  с образованием на поверхности адсорбата  $[\text{CaOH}^+]$  и от  $\text{O}^{2-}$  к  $\text{H}_2\text{O}$  при одновременном разрыве связей  $\text{OH}-\text{H}$  и образованием  $\text{OH}^-$  на поверхности и в растворе. Энергии, выделяемой при этом процессе, достаточно только для разрыва связей  $\text{Ca}^{2+}-\text{O}^{2-}$  с учетом электронного процесса образования комплекса  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Для диссоциации этого комплекса на поверхности кристалла энергии недостаточно, поэтому этот комплекс отрывается и переходит целым в жидкую фазу. Жидкая фаза преимущественно насыщается ионами  $\text{OH}^-$  и кристаллами  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Таким образом, как установлено при  $\text{pH}$  среды затвердения равным 7 и менее [7], реализуется сквозь растворный механизм, а при  $\text{pH} \gg 7,0$  – топочимический. Как при «сухом» гашении, так и при «мокром» первая стадия условно «чисто физический процесс», а при хемосорбции выделяется тепло. Количество выделяющегося тепла при «мокром» гашении 1 кг  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ , достаточно для нагрева 2,8 кг воды от 0 до 100 °С. Очевидно, что в зависимости от реализуемого механизма могут образовываться частицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  различной дисперсности, а суспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  с различными структурно реологическими свойствами.

Несмотря на теоретическую и экспериментальную обоснованность приведенных результатов, в публикации [14] отсутствуют экспериментальные данные. Эти данные освещают влияние активности  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  на процессы гидратации при различных соотношениях  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$ , влияние электролитов в среде затвердения ( $\text{pH}$ ).

Определены кинетические закономерности образования продуктов гидратации, процессов их структурообразования и физико-химических свойств полученных продуктов. Не установлены факторы, которые могут позволить регулировать процессы и прогнозировать их результат.

Решение этих вопросов представляют наибольшую актуальность для вышеперечисленных отраслей промышленности, поскольку позволит усовершенствовать не только сам процесс гидратации, но и переделы, где используются продукты этого процесса.

Ранее освещались некоторые закономерности гидратационной активности оксидов щелочноземельных металлов ( $\text{SrO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{CaO}$ ) при производстве высокопрочного цементного клинкера. Так, установлено, что высокая гидратационная активность  $\text{CaO}$  обязана высокой удельной поверхности ( $60-80 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пористостью ( $50-54\%$ ) извести. Во время декарбонизация  $\text{CaCO}_2$  происходит образование активных центров с разной степенью энергетической неоднородности. Эти центры легко связываются водой. Значимую роль в процессах взаимодействия  $\text{CaO}$  играют явления протонизации ионов  $\text{O}^{2-}$  молекулами воды и появление ионов  $\text{OH}^-$ . В работе [15] отмечается, что продукты гидратации за счет их растворимости быстрее отводятся из зоны реакции, что обеспечивает обновление реакционной поверхности. Выше приведенные данные не противоречат известным механизмам процесса гидратации, представленным в обзоре литературы, и подчеркивают их значимость. Однако, в работе [15]

рассматривается гидратационная активность  $\text{CaO}$  при гидратационном твердении в минеральных вяжущих. При организации производств порошкообразного гидроксида кальция и высокодисперсных водных суспензий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  основополагающую роль играют активность кускового  $\text{CaO}$ , механизм и кинетика процесса взаимодействия от соотношения  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$  и ряд других факторов, которые определяют качество получаемых продуктов, то есть дисперсность, структуру и стабильность продукта.

### 3. Цель работы и задачи исследований

Цель работы – определение физико-химических закономерностей, посредством которых можно регулировать гидратационную активность оксида кальция, кинетику гидратации и формирование дисперсных структур продуктов гидратации при различных соотношениях  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$ .

Для достижения поставленной цели необходимо исследовать физико-химические свойства  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ , имеющего различную активность, кинетику гидратации  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  при реализации «сухой» и «мокрой» гидратации дисперсных продуктов, установить влияние на исследуемые процессы различных факторов.

Для достижения названной цели были поставлены следующие задачи:

- провести анализ известных экспериментальных данных при исследовании процессов взаимодействия  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  с водой при различных соотношениях  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$ ;
- провести экспериментальные исследования по процессам взаимодействия  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  с водой при различных соотношениях  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}$ , уточнить механизм процесса, определить динамику формирования дисперсных структур при образовании продуктов гидратации;
- сформулировать рекомендации по режимам обжига кускового карбонатного сырья для получения  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ .

### 4. Исследование процессов гидратации оксида кальция

#### 4. 1. Влияние температуры обжига карбонатного сырья на активность извести

Во всех экспериментах в качестве сырьевых материалов при получении  $\text{CaO}$  использовались известняк и мел. В табл. 1 представлен химический состав исходных карбонатных пород.

Таблица 1

Состав природных карбонатных пород, %<sub>масс</sub>  
(в пересчете на сухое)

№	Порода	Химический состав, % <sub>масс</sub>							
		CaO	CO <sub>2</sub>	MgO	SO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	ионы группы Fe и Mn	влага	ппп
1	Мел	57,77	44,91	0,29	следы	0,03	следы	17,0	42,83
2	Известняк	55,85	43,85	0,036	0,078	0,003	следы	0,036	44,03

Выбранные карбонатные породы содержат  $\text{CaCO}_3$  в пределах  $99,7 \pm 0,02$  %<sub>масс.</sub>. Образцы сложены из кальцита. Кальцит (известняк) кристаллизуется в тригональной сингонии. Спайность совершенна по ромбоэдру, твердость по шкале Мооса – 3, плотность –  $2700 \text{ кг/м}^3$ . Мел – карбонатная порода, почти полностью сложенная кальцитом. Плотность мела  $2000 \text{ кг/м}^3$ , имеет значительную пористость и поэтому содержит 17 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Разложение карбоната кальция протекает по эндотермической реакции:



В зависимости от типа карбонатного сырья равновесное давление  $\text{CO}_2$  над поверхностью  $\text{CaCO}_3$  достигается при разных температурах: мел –  $882 \pm 895$  °С, известняк –  $890 \pm 915$  °С. В экспериментах во всех случаях использовались образцы карбонатного сырья размером 80–120 мм, из указанных образцов вырезались рабочие образцы размером  $50 \times 50 \times 100$  мм, точность линейных размеров составляла  $\pm 0,5$  мм.

Рабочие образцы подвергали термообработке в электропечах с селитовыми нагревателями в интервале температур  $900 \pm 1680$  °С в течение 2–3 часов на воздухе, а затем медленно охлаждались в атмосфере печи до 400 °С. После этого образцы помещались в эксикатор с осушителем из безводного  $\text{CaCl}_2$ . Кроме того, отобранные по цветовому признаку образцы сырья (белые) дробились на фракции: 40–80 мм, 20–40 мм, 5–10 мм, 1–5 мм, менее 1 мм, каждая из которых считалась рабочим образцом и подвергалась термообработке в условиях, аналогичных ранее описанным. Также из рабочих образцов путем термообработки при 1750 °С в течение 4 часов под давлением 0,02 МПа (вакуум) готовились эталонные образцы. К эталонным образцам был также отнесен образец  $\text{CaO}$  в виде нитевидных кристаллов, которые готовились разложением  $\text{CaCO}_3$  в расплаве, содержащем  $\text{NaCl}$  и  $\text{KCl}$ , и кристаллизацией образующейся  $\text{CaO}$  из расплава при охлаждении со скоростью  $0,33$  °/мин.

Нитевидные кристаллы  $\text{CaO}$  имели размер в поперечном сечении 3 мкм, длину до 1000 мкм. Все полученные образцы подвергались комплексному исследованию различными методами.

Рентгенофазовый и структурный анализы твердой фазы выполняли на дифрактометре ДРОН-2 в медном излучении, ИК-спектры снимали на спектрометре UR-10 фирмы Карл Цейсе с использованием призм  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{LiF}$  на IV щелевой программе в области от 400 до  $4000 \text{ см}^{-1}$ . Образцы готовили в виде таблеток из смеси 5 мг  $\text{CaO}$ : 100 мг  $\text{KBr}$ . Спектры ЯМР снимали на радиоспектрометре РС-60 при фиксированной частоте 60 МГц и частоте модуляции – 41 Гц. Для этого образцы растирались в ступке, пропускались через сито 140 мкм и помещались в тонкостенный кварцевый капилляр диаметром 5 мм и длиной 100 мм. Заполненный капилляр помещался в радиоспектрометр и при этом снимали первую производную линий поглощения протонного резонанса. Сигналы ЭПР регистрировали радиоспектрометром Radiopan SE/X – 2544 с анализа-

тором спектра МП-102 при частоте переменного поля 9,4 ГГц и частоте модуляции 100 КГц.

Удельную поверхность определяли методом низкотемпературной сорбции азота (БЭТ), внутреннюю пористость пикнометрическим методом. Линейные изменения размера образцов определялись обычными методами с точностью до  $\pm 0,5$  мм. Содержание  $\text{CaO}_{\text{общ}}$  и  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  определялось в образцах аналитически [15], активность  $\text{CaO}$  определялась термокинетическим методом [16] и по величине удельной поверхности. Также определялась проводимость образцов посредством электрической схемы, собранной по типу [17]. Точность замеров удельного объемного сопротивления образцов при напряжении цепи 32 В составляла  $\pm 6$  %. Дифрактограммы образцов  $\text{CaO}$  и их спектры приведены на рис. 1, данные по проводимости цельной поверхности образцов, пористости и анализа дифрактограмм образцов по методике [18] приведены в табл. 2. На рис. 1, б приведены спектры ЭПР.

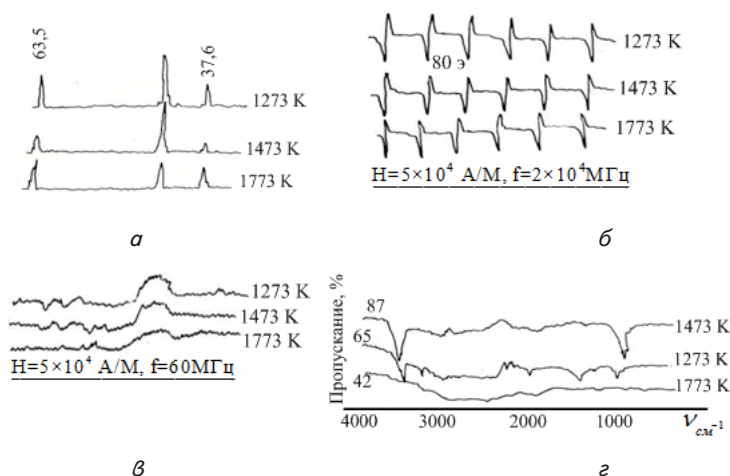


Рис. 1. Дифрактограммы и спектры оксида кальция, синтезированного при различных температурах: а – дифрактограммы; б – спектры; в – ЯМР; г – ИК-спектры

В диамагнитных химически чистых кристаллах  $\text{CaO}$  электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) не наблюдается. В частности не наблюдался ЭПР для НК  $\text{CaO}$ . Присутствие в исходном  $\text{CaCO}_3$ , а следовательно, в  $\text{CaO}$ , примесных ионов  $\text{Mn}^{2+}$ , которые изоструктурно замещают  $\text{Ca}^{2+}$  в  $\text{CaO}$ , приводит к появлению спектров ЭПР в оксиде кальция. Параметры  $\text{Mn}^{2+}$  в  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  известны [19] и их идентификация не представляет затруднений. Ион  $\text{Mn}^{2+}$  имеет незамещенную 3d-электронную оболочку и в октаэдрическом поле  $\text{CaO}$  ведет себя как свободный ион с электронной конфигурацией  $3d^n nS$ . Спектр ЭПР в  $\text{Mn}^{2+}$  характеризуется 6-ю равностоящими линиями с интервалом между компонентами сверхтонкой структуры (СТС) около 80 э, что обуславливается конфигурационным взаимодействием результирующего электронного спина с ядерным магнитным моментом ( $5/2$  иона  $\text{Mn}^{2+}$ ). Спектры ЭПР (рис. 1, б) показывают, что симметрия кристаллического поля, создаваемого кислородными анионами вокруг  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$ , не изменяется в результате обжига при различных температурах. Изменение параметров кристаллического поля элементарной ячейки  $\text{CaO}$  привело бы к изменению вида спектра ЭПР, чего не на-



блюдается. Очевидно, что этот результат согласуется с данными рентгеноструктурного анализа. Расстояние между компонентами сверхтонкой структуры спектра ЭПР  $Mn^{2+}$  обратно пропорционально доле ковалентности связи в решетке того вещества, где в качестве малой примеси содержится  $Mn^{55}$ . Проанализируем спектры ЭПР и свойства образцов CaO с этой точки зрения. На рис. 1, а–г представлен комплекс зависимостей, касающихся данного вопроса. Приведенные на рис. 1 результаты показывают, что в интервале 1273–1473 К наблюдается наибольшая доля ионной связи в решетке CaO, что сопровождается ростом ее потенциальной энергии. Энергия решетки CaO и ее химический потенциал для образцов, синтезированных в указанном интервале температур, максимальна (табл. 2).

Таблица 2

Экспериментальные результаты по исследованию физико-химических свойств образцов оксида кальция\*

№	Наименование показателей	Температура приготовления образца, К		
		1773	1473	1273
1	Массовая доля CaO <sub>своб.</sub> , % <sub>масс</sub>	97,8	96,5	95,4
2	Пористость, %	30±4,0	55±5	45±5
3	Величина удельной поверхности, м <sup>2</sup> /кг	80±10	10000±50	8000±100
4	Относительная активность по времени полной гидратации, мин	300±5	6,7±1	5,0±0,5
5	Удельное объемное сопротивление, 10 <sup>9</sup> Ом·см	2,5±2,8	1,0±1,2	0,5±0,65
6	Параметр кристаллической решетки CaO, Å	4,8±0,001	4,8±0,001	4,8±0,001
7	Величина блоков мозаики в решетке, Å	6120,0	1490,0	520,0
8	Величина микронапряжений в решетке CaO, от. Ед.·10 <sup>-5</sup>	–	56,5	69,0
9	Фактор блочности в решетке CaO	–	0,49	0,51
10	Фактор микродеформаций в решетке CaO	–	0,51	0,47

\* *Примечание: в табл. 2 приведены средние из трех измерений обожженных образцов мела и известняка. Результаты измерений образцов, получены из различных пород: мела и известняка лежат в интервалах, приведенных в таблице, и практически идентичны*

Ионная связь приводит к увеличению ориентационных дипольных моментов CaO в магнитном поле. Поглощение СВЧ-излучения пропорционально величине дипольного момента. К осуществлению валентной связи Ca–O привлекаются S-электроны, которые и создают сверхтонкую структуру. В интервале температур 1273–1473 К наблюдается наибольшее статическое число возбужденных ионов с S-электронами.

К аналогичному заключению можно прийти, анализируя спектры ЯМР образцов CaO (рис. 1, в). Сравнивая отношение площади пика к интенсивности на спектрах ЯМР, можно также судить о доле ковалентной связи. Анализ спектров ЯМР также подтверждает результаты при анализе спектров ЭПР.

Анализ деформационных и валентных колебаний Ca–O на ИК-спектрах образцов CaO методом сравнения интенсивности пиков и их смещения относительно эталона (рис. 1, з) позволяет считать, что преимущественным видом дефектом в образцах CaO синтезированных в интервале температур 1273–1473 К являются точечные дефекты.

Таким образом, реакционная способность CaO определяется концентрацией точечных дефектов в ее решетке и долей ионности связи Ca–O. Наибольшая реакционная способность достигается у образцов, синтезированных при 1473 К. Как показано в табл. 2, у этих образцов наблюдаются экстремальные значения всех физико-химических свойств CaO. Однако указанные образцы имеют максимальную пористость, а диаметр пор близок к критическому размеру поры  $r_{кр} \approx 20-30$  нм, которые рассчитаны исходя из теории капиллярного впитывания воды.

Было выбрано 2 образца, которые синтезированы при 1473 К и при 1773 К (близкая к минимальной для эталонного образца при 1750 °С (2023 К)).

#### 4. 2. Исследование процесса взаимодействия CaO<sub>своб</sub> с водой при соотношении CaO<sub>своб</sub>/H<sub>2</sub>O=3÷4,5

При реализации процесса «сухой» гидратации, как показано ранее, основной стадией считают смачивание и капиллярное впитывание воды образцами извести.

Смачивание и капиллярное впитывание воды образцами CaO представляет особый вид взаимодействия жидкости с твердым телом. Оно предшествует хемосорбционным процессам воды на поверхности CaO и проявляется на практике либо в форме растекания жидкости по поверхности твердого тела и заполнения его пор, либо, наоборот, в форме окунания образца в большой объем жидкости на определенный период, а затем насыщенный водой образец после изъятия из объема воды гидратируется.

В соответствии со вторым началом термодинамики и кинетическими уравнениями впитывания воды образцами CaO энергетическая выгодность процессов зависит от  $\sigma_{ТГ}$ ,  $\sigma_{ТЖ}$ ,  $\sigma_{ЖГ}$  и  $\theta_{Р(Ж)}$ , то есть от значений поверхностного натяжения между твердым телом и газом (ТГ), твердым телом и жидкостью (ТЖ), жидкостью и газом (ЖГ) и краевого угла смачивания.

В общем случае взаимосвязь между этими величинами при термодинамическом равновесии выражается уравнением Юнга-Лапласа

$$CoS\theta = \frac{\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ}}{\sigma_{ЖГ}} \tag{2}$$

В работах [20, 21], а также в разделе 4. 1. показано, что величина внутренней пористости образцов определяется по уравнению:

$$\Pi = \frac{V_{П}}{V_{Общ}} = \frac{\pi \cdot N \cdot S \cdot r^2 \cdot l \cdot \delta}{S \cdot l_{Общ}} = \pi \cdot N \cdot r^2 \cdot \delta, \tag{3}$$

где  $V_{П}$  – объем пор;  $V_{Общ}$  – объем образца;  $S$  – поперечное сечение образца;  $r$  – радиус пор;  $l_{Общ}$  – длина образца;  $l$  – средняя длина пор;  $\delta$  – коэффициент извилистости пор.

Для исследуемых сред  $\delta$  можно принять  $\approx 1,2-1,4$ , и считать, что поры тушковые и являются цилиндрическими капиллярами, если размер поры  $r \approx 20$  ч  $30$  нм, процесс впитывания воды, то есть подъем (заполнение) жидкости в капиллярах, описывается уравнением на основе нестационарного ламинарного течения:

$$\frac{d^2l}{d\tau^2} + \frac{1}{l} \left( \frac{dl}{d\tau} \right)^2 + \frac{l\eta}{r\rho} \frac{dl}{d\tau} - \frac{2\sigma \cos\theta}{rpl} + g \sin\alpha = 0, \quad (4)$$

где  $l$  – длина столба жидкости в капилляре в момент времени  $\tau$ ;  $\alpha$  – угол наклона капилляра к горизонту.

При решении уравнения (4) часто пренебрегают двумя переменными членами этого уравнения, учитывающими силу инерции, которые в ряде практических задач оказываются по порядку величины намного меньше остальных членов уравнения, т. е. принимают:

$$\frac{1}{l} \left( \frac{dl}{d\tau} \right)^2 = 0; \quad \frac{d^2l}{d\tau^2} = 0, \quad (5)$$

и тем самым решение уравнения (4) сводится к соотношению для случая горизонтального капилляра:

$$l = \left( \frac{\sigma r \cos\theta}{r\eta} \right)^{1/2} \tau^{1/2}. \quad (6)$$

В целом соотношение (5) хорошо согласуется с экспериментом для достаточно большого промежутка времени.

Комбинацией уравнений (3)–(6) можно получить уравнение для определения массы поглощенной жидкости ( $M$ ) образцом в единицу времени:

$$M = \frac{\pi r}{\delta} \left( \frac{\sigma r \cos\theta}{2\eta} \right)^{1/2} \tau^{1/2}. \quad (7)$$

Таким образом, приведенное уравнение содержит практически все известные величины для определения  $M$ .

Анализ уравнений показывает, что на начальных стадиях ( $\tau < \tau_{кр}$ ) процесс смачивания и капиллярного впитывания воды образцами СаО можно рассматривать как чисто физический процесс, скорость протекания которого зависит от физико-химических свойств СаО и жидкости. В общем случае, чем меньше  $\theta$  (больше  $\cos\theta$ ), тем лучше смачивание и тем быстрее воздух будет вытесняться из пор в образцах СаО, тем быстрее поры заполняются жидкостью. Скорость процесса впитывания воды твердым телом должна проходить через максимум. Решающую роль при реализации процесса смачивания жидкостью образца, при прочих равных условиях, будут играть размер пор и их количество, т. е. пористость.

При этом под  $\tau_{кр}$  понимается время, после достижения которого в образцах наблюдается начало тепловыделения и соответственно физическая фрагментация.

Методика исследований процесса «сухой» гидратации была следующей. Охлажденные образцы СаО<sub>своб</sub> из эксикатора взвешивались с точностью до 0,5 г. Взвешен-

ные образцы помещали в сетчатую корзину из нержавеющей сетки, внутрь образца помещались термопары ХА, корзину прикрепляли к коромыслу аналитических весов и устанавливали начальную массу сухой корзины и сухого образца. Затем под корзину подводили емкость, наполненную водой так, чтобы корзина с образцом полностью была погружена в объем воды на заданный период времени. После контакта с водой корзина с образцом взвешивалась и помещалась в кварцевую лодочку. Изменение температуры со временем регистрировали аналитически на фотобумаге. Определялось время начала тепловыделения и максимальная температура. При этом визуально наблюдались периоды физической и химической фрагментации. После завершения процесса полученный продукт исследовался на дериватографе ОД-102 (скорость нагрева 5 град/мин, навеска 250 мг, тарельчатые платиновые тигли); дифрактометре ДРОН-2 (Си-излучение, напряжение 22 кВ, сила тока 12 мА, монохимитизация излучения проводилась никелевым фильтром, толщиной 40 мкм); спектры ЯМР снимались на спектрометре РС-60 (частотность 60 МГц, частота модуляции 41 Гц,  $\tau=8$  с); ИК-спектрометре – UR-10 (таблетирование в КВг, эталон таблетка чистого КВг, скорость регистрации 32 см<sup>-1</sup>/мин, масштаб регистрации 32 мм/мин, точность измерения волновых чисел  $\pm 2$  см<sup>-1</sup>); дисперсность определялась на электронном микроскопе УЭМ; удельная поверхность определялась методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции криптона. В табл. 3 приведены данные по кинетике впитывания воды образцами СаО<sub>своб</sub>, имеющими различную активность.

Из данных табл. 3 следует, что температура воды на скорость процесса ее впитывания образцами не оказывает значительного влияния. Наибольшее влияние оказывает реакционная способность СаО<sub>своб</sub>. Из табл. 3 следует, что активные образцы СаО в 3–4 раза более интенсивней впитывают воду по сравнению с неактивными образцами и после контакта с водой 20 с образец впитывал воду до требуемого соотношения СаО/Н<sub>2</sub>О. При этом в активных образцах после прекращения контакта с водой через 3–5 сек, фиксировалось начало тепловыделения, в то время как у неактивных образцов тепловыделение фиксировалось только после впитывания  $\approx 0,7$  от требуемого соотношения СаО/Н<sub>2</sub>О. Из табл. 3 следует, что благоприятное влияние на интенсивность процесса впитывания воды оказывает значение температуры образца извести. Очевидно, что при температуре СаО=673 К процесс впитывания интенсифицируется в 2–2,5 раза. По-видимому, это явление связано с тем, что изменяется механизм заполнения пор адсорбента водой, то есть реализуется и процесс капиллярной конденсации в порах образующихся насыщенных паров воды при контакте горячего образца СаО с водой. Как установлено [22] на основе нестационарной модели сорбции воды, учитывающей особенности сорбентов, связанных с объемным заполнением пор за счет взаимодействия воды с веществом и капиллярной конденсации паров воды; при образовании насыщенных паров адсорбата и одновременного присутствия его в жидком виде, возможно максимальное заполнение пор соответствующих размеров, менее 17 нм, со скоростью в 3–4 раза больше, чем при реализации модели ламинарного нестационарного движения жидкости в капилляре, в соответствии паров адсорбата. Это явление особенно наглядно видно для образца 4.

Таблица 3

Кинетика процесса впитывания воды образцами извести (среднее значение пяти измерений)\*

№	Температура синтеза образца, К	Содержание СаО <sub>св</sub> % <sub>масс</sub>	Пористость (П), %	Радиус пор, (r), нм	Температура воды, К и состав	рН среды затвор	Время контакта образца с водой, с	Масса образца извести, г	Масса поглощенной воды, г			Время начала тепловыделения после контакта с водой, с
									M <sub>298</sub>	M <sub>318</sub>	M <sub>358</sub>	
1	1473	97,0	55,30	~30,0	Н <sub>2</sub> О дистил. 298 318 358	7,1	–	T <sub>обр.</sub> 298 К	M <sub>298</sub>	M <sub>318</sub>	M <sub>358</sub>	–
							10,0	840,0	160	180	180	5,0
							20,0	840,0	250	250	255	3,0
							30,0	840,0	265	270	270	2,0
							60,0	840,0	0	0	0	МГ <sub>пов</sub>
2	1673	97,8	28,0	~15,0	Н <sub>2</sub> О дистил. 298 318 358	7,1	–	T <sub>обр.</sub> 298 К	M <sub>298</sub>	M <sub>318</sub>	M <sub>358</sub>	–
							10,0	840,0	95	100	88	–
							20,0	840,0	120	115	120	–
							30,0	840,0	150	185	185	30,0
							60,0	840,0	240	220	230	25,0
							150,0	840,0	270	270	265	20,0
3	1473	97,0	55,0	~30,0	Н <sub>2</sub> О дистил. 318	7,1	5,5	840,0 темп. 673 К	255	260	265	1,0
							15,0	673 К	270	280	280	МГ <sub>пов</sub>
4	1673	97,8	28,0	~15,0	Н <sub>2</sub> О дистил. 318	7,0	10,0	840,0 темп. 673 К	205	200	210	2,0
							30,0		270	275	270	2,0
							60,0		275	275	280	МГ <sub>пов</sub>

Таблица 4

Кинетика процесса сухой гидратации и свойства продукта реакции\*

№ обр	T <sub>H2O</sub> , К	T <sub>обр.</sub> , К	Время гидратации до α <sub>п</sub> , мин				Удельная поверхность при α <sub>п</sub> , м <sup>2</sup> /г				Приведенный диаметр частицы при α <sub>п</sub> , мкм			Количество тепла выделенного при α <sub>п</sub> , Дж/г			Константа скорости, К мин <sup>-1</sup> ×10 <sup>3</sup>	Максимальная скорость тепловыделения, Дж/мин
			0,1	0,25	0,5	0,9	0,1	0,25	0,5	0,9	0,25	0,5	0,9	0,25	0,5	0,9		
1	313	300	2,0	4,8	13,5	23,8	0,35	1,8	5,2	5,05	179	0,17	7,2	169,7	257,5	268,2	51,4	226,3
	353		2,5	5,1	12,2	25,8	0,5	3,0	5,8	6,8	163	0,45	3,0	179,0	215,0	280,4	56,8	176,4
2	313	300	11,2	18,0	79,0	155,0	0,15	1,4	2,8	16,2	185	2,8	0,8	15,0	141,0	187,7	8,7	109,4
	353		10,5	17,8	76,8	165,0	0,15	1,8	3,25	19,2	200	3,5	0,52	15,5	145	182,4	9,1	14,6
3 (1)	313	673	0,35	0,44	0,7	1,0	0,8	4,2	18,2	25,0	–	0,08	0,15	–	–	–	612,0	240,0
4 (2)	313	673	0,3	0,41	0,8	1,2	0,8	5,8	18,0	25,0	–	0,06	0,10	–	–	–	300,1	200,0

Примечание: все результаты фиксируются после процесса впитывания воды до требуемого соотношения СаО<sub>своб</sub>/Н<sub>2</sub>О; образец 1 – активный; 2 – неактивный; 3 – образец 1 при 673 К впитывания воды; образец 2, обработанный при 673 К впитывания воды

Таким образом, определено время контакта образца СаО с водой, необходимое для достижения требуемого соотношения СаО<sub>своб</sub>/Н<sub>2</sub>О при впитывании воды. Установлено, что при установленном соотношении СаО<sub>своб</sub>/Н<sub>2</sub>О тепловыделение отсутствует.

В табл. 4 приведены результаты по исследованию кинетики процесса сухой гидратации и свойств продукта реакции.

Как следует из данных табл. 4, наибольшее влияние на кинетику сухой гидратации и характер изменения величины удельной поверхности оказывает реакционная способность оксидов кальция. Время гидратации активных образцов СаО в 5–6 раз меньше, чем неактивных, константы скорости отличаются при этом на порядок. От реакционной способности СаО зависит и ход изменения удельной поверхности реакционной смеси,

и положение максимума, который достигает значения удельной поверхности S<sub>max</sub>, то есть определенной степени гидратации. Как следует из табл. 4, на характер изменения удельной поверхности реакционной смеси оказывает влияние температура воды. Повышение температуры воды в какой-то степени приводит к повышению дисперсности продукта. Очень благоприятное влияние на увеличение скорости процесса и дисперсности продукта оказывает повышение температуры образца извести до 673 К. После процесса впитывания воды этим образцом до требуемого соотношения СаО<sub>своб</sub>/Н<sub>2</sub>О константа скорости процесса гидратации увеличивается на 2 порядка, а величина частиц конечного продукта достигает 0,08–0,15 мкм. Это свидетельствует о том, что скорость развития удельной поверхности гидратируемого образца соизмерима со скоростью образования Са(ОН)<sub>2</sub>.

Основные результаты исследования образцов продукта гидратации

Код образца	Дериватогаммы		Дифрактограммы*			Спектр ЯМР	ИК-спектр			Характеристика продукта				
	Температура термоэффективности Ca(OH) <sub>2</sub> , К	Потеря массы, %	d/n (Å)/I(%)				интенсивность линии поглощения H <sub>2</sub> O <sub>хим</sub> , мм	Полоса поглощения см <sup>-1</sup>			Прохождение через сито N0315K	Прохождение через сито N008K	Массовая доля Ca(OH) <sub>2</sub> , %	Удельная поверхность м <sup>2</sup> /г
								Интенсивность, мм	ОН <sub>д</sub>	ОН <sub>пов</sub>				
Этап	853 1058	23,5 1,73	<u>4,9</u> 7,4	<u>2,628</u> 100	<u>1,927</u> 42	22,0	–	–	–	–	92,5	98,5	8,5	
1	788 998	26,3 4,82	<u>4,92</u> 100	<u>2,627</u> 67	<u>1,927</u> 25	25,0	<u>1700</u> 14	<u>3500</u> 38	<u>3568</u> 60	57,2	92,5	93,5	9,5	
2	403 783 988	2,0 23,5 1,8	<u>4,91</u> 67	<u>2,63</u> 100	<u>1,926</u> 42	25,8	<u>1660</u> 10	<u>3340</u> 8	<u>3640</u> 60	93,8	95,0	94,5	18,5	
3	758 978	24,5 0,5	<u>4,9</u> 52	<u>2,627</u> 100	<u>1,927</u> 32	30	<u>1660</u> 30	<u>3340</u> 12	<u>3640</u> 38	99,5	98,7	97,5	40,0	
4	403 708 930	1,0 22,5 0,55	<u>4,92</u> 45	<u>2,627</u> 100	<u>1,927</u> 25	29,5	<u>1660</u> 40	<u>3340</u> 15	<u>3640</u> 28	99,0	97,8	98,5	45,0	

Примечание: d/n – межплоскостное расстояние, Å; I – интенсивность линий, мм

Комплексные исследования образцов Ca(OH)<sub>2</sub> полученных в результате проведения процесса сухой гидратации приведены в табл. 5.

Исходя из данных, приведенных в табл. 3–5, можно сделать вывод, что главное влияние на скорость процесса сухой гидратации CaO, а также на дисперсность и величину удельной поверхности продукта гидратации оказывают дефекты кристаллических решеток CaO и Ca(OH)<sub>2</sub>. Так же можно предположить, что в основе механизма сухой гидратации CaO лежат элементарные стадии процесса, включающие перенос заряда в решетке на расстояние, более значительное, чем межатомное. Поэтому фактором, определяющим автолокализацию процесса гидратации оксида кальция, является концентрация электронных дефектов в решетке. Очевидно, что процесс сухой гидратации CaO проходит через стадии образования протозародышей и вторичных зародышей Ca(OH)<sub>2</sub>. С математической точки зрения вышеотмеченные положения явлений можно описать с помощью закона зародышеобразования к прогрессивно увеличивающейся площади поверхности по мере прохождения реакции. Одним из кинетических уравнений для описания такой модели является уравнение [23]:

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k_{\text{exp}} \left[ E/R \left( \frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_t} \right) \right], \quad (8)$$

где  $\alpha$  – степень превращения CaO в Ca(OH)<sub>2</sub>;  $\tau$  – время;  $k$  – константа скорости;  $E$  – энергия активации процесса;  $T_0$  и  $T_t$  – абсолютная температура в реакционной зоне в начале процесса и в заданный период времени.

Оценка величины энергии активации процесса сухой гидратации CaO по уравнению (8), показала, что для образцов с малой реакционной способностью  $E=25,6 \pm 1$  кДж/моль, для образцов с высокой реакционной способностью  $E=14,7 \pm 1$  кДж/моль, для образцов 3, 4, которые поступили на впитывание воды при

673 К, энергия активации процесса составила  $38 \pm 1,5$  кДж/моль, что относительно близко к значению энергии активации при сухой гидратации CaO насыщенным водяным паром под избыточным давлением, составляющим  $44,1 \pm 1$  кДж/моль [24].

#### 4. 3. Исследование процесса взаимодействия CaO<sub>своб</sub> с водой при соотношении CaO<sub>своб</sub>/H<sub>2</sub>O=0,3÷0,4

С позиций физико-химической механики наиболее полную информацию о характере протекания процесса гашения извести в большом избытке воды и процессах структурообразования в таких дисперсных системах можно получить из анализа зависимостей структурно-реологических свойств от содержания дисперсной фазы [25]. Поэтому методика проведения экспериментов при исследовании процесса «мокрой» гидратации CaO была принята следующей.

В качестве образцов CaO были выбраны образцы фракций 10÷40 мм, соответственно синтезированные при 1473 и 1673 К. Образцы CaO, определенной массы, загружались в реактор с мешалкой, в который затем подавалась среда затворения (вода) с различным pH. В реакторе использовалась рамная мешалка с частотой вращения 0,058 об/с. В реакторе устанавливалась термopара ХА, спай которой весь период находился в объеме жидкой фазы. pH фазы затворения: дистиллированная вода – pH≈6,9÷7,2; дистиллированная вода с добавкой HCl или винной кислоты pH≈6,0÷6,2; коллоидная суспензия Ca(OH)<sub>2</sub> в дистиллированной воде pH≈12,0÷12,5.

Процесс «мокрой» гидратации (CaO<sub>своб</sub>/H<sub>2</sub>O=0,3÷0,4) осуществлялся при постоянном перемешивании реакционной среды. При проведении процесса фиксировались: изменение температуры среды, отбирались пробы жидкой фазы, в которой определялась степень превращения CaO в Ca(OH)<sub>2</sub>, удельная проводимость суспензии, а также величина и структура частиц суспензии на электронном микроскопе. Кроме того, после завершения процесса определялась скорость истечения суспензии через стандартную ди-



афрагму при различных давлениях, а также кривые седиментации суспензии гидроксида кальция. Указанные параметры определялись по методикам, описанным ранее.

На рис. 2 приведены термокинетические кривые, отражающие влияние pH жидкой фазы на скорость изменения температуры реакционной среды для образцов CaO<sub>своб</sub> различной активности.

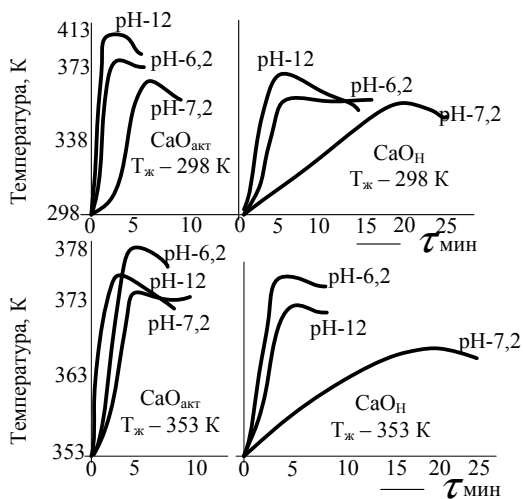


Рис. 2. Влияние среды затворения и ее температуры на характер изменения температуры реакционной массы при гидратации образцов CaO различной активности (CaO – 298 K)

На рис. 3 для тех же условий приведено влияние pH среды затворения на кинетику образования Ca(OH)<sub>2</sub> и динамику удельной проводимости реакционной среды.

Анализ экспериментальных данных, приведенных на рис. 2 и 3, показывает, что всегда при контакте среды затворения с CaO, независимо от прочих факторов на термокинетических кривых (рис. 2), наблюдается три периода. I – соответствует физической адсорбции; II – характеризуется экспоненциальным ростом температур реакционной смеси T<sub>max</sub> (период хемосорбции); III – характерен нисходящий характер термокинетической кривой – период образования полупродуктов и продуктов гидратации. Основными факторами, влияющими на величину и положение T<sub>max</sub> на кривых в координатах T–τ, являются: величина pH среды затворения, активность CaO<sub>своб</sub>, температура среды затворения.

Кинетическая кривая (α–τ) образование Ca(OH)<sub>2</sub> и удельной проводимости (χ–τ) реакционной среды (рис. 3) имеют вид S-образной кривой.

Период индукции на указанных кривых τ–p состоит из времени, необходимого для физической сорбции, хемосорбции и перехода компонентов продукта и его самого в жидкую фазу и зависит в основном от величины pH.

Наибольший индукционный период на кривых (α–τ) наблюдается при pH – 7,2, при этом индукционный период на кривых (χ–τ) приблизительно в 2 раза меньше периода на кривых (α–τ). Под конец процесса наблюдается интенсивный рост электропроводимости с достижением максимума в условиях когда реакци-

онная масса насыщена ионами CaOH<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup>. Спад на кривой (χ–τ) характерен для протекания процесса кристаллизации Ca(OH)<sub>2</sub> и период уменьшения электропроводимости системы завершается при достижении α≈80%. Кинетика кристаллизации Ca(OH)<sub>2</sub> в этом случае описывается кинетическим уравнением, в основе которого положена модель образования трехмерных зародышей:

$$\alpha_{(\tau)} = 1 - \operatorname{ch} \frac{\bar{\tau}}{\sqrt{2}} = \cos \frac{\bar{\tau}}{\sqrt{2}},$$

$$\bar{\tau} = (6\phi_f + k_i^3 k_{go})^{1/4} \cdot t, \tag{9}$$

где α<sub>(τ)</sub> – степень превращения; φ<sub>f</sub> – фактор формы; k<sub>i</sub> – скорость роста зародыша; k<sub>go</sub> – удельная константа скорости для процессов зародышеобразования с постоянной скоростью; t – текущий момент времени.

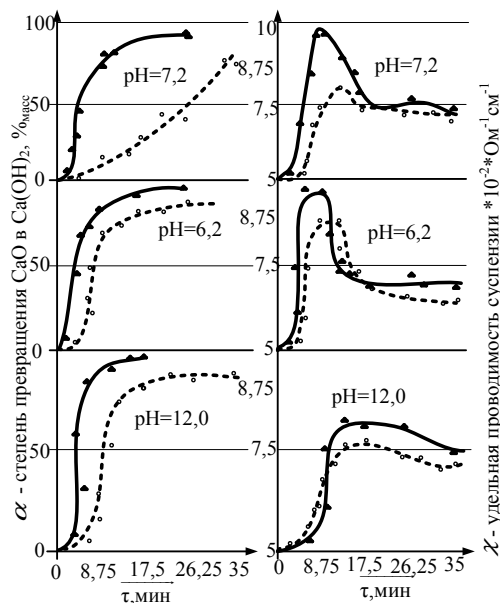


Рис. 3. Влияние pH среды на кинетику образования Ca(OH)<sub>2</sub> и удельную проводимость реакционной среды (температура среды затворения 353 K)  
Δ – CaO↑, • – CaOH; CaO<sub>своб</sub>=398 K

Энергия активации процесса для этого случая определена в пределах 84+92 кДж/моль. При условии снижения pH среды затворения до 6,2 наблюдаются аналогичные зависимости. Отличие заключается в том, что индукционные периоды на кривых α–τ и χ–τ равнозначны и одновременно с экспоненциальным ростом α в координатах α–τ с таким же темпом увеличивается величина χ. В процессе гидратации раствор насыщается ионами Ca<sup>2+</sup> и OH<sup>-</sup> с одновременным образованием Ca(OH)<sub>2</sub> по реакции



Кинетика кристаллизации Ca(OH)<sub>2</sub> протекает с образованием двумерных зародышей по мгновенному механизму с энергией активации 73 кДж/моль.

Кинетическое уравнение, которое использовано для описания процесса, имеет вид:

$$\alpha(\tau) = 1 - \frac{1}{3}e^{-\tau} - \frac{2}{3}e^{\frac{\tau}{2}} \cos \frac{\sqrt{3}}{2}\tau, \quad (11)$$

$$\tau = (2\phi_r k_1^2 k_{go})^{1/3} t.$$

Соответственно, если среда затворения имеет  $pH=12$ , то индукционный период на кривых  $\chi-\tau$  длится до момента, когда на кривой  $\alpha-\tau$  степень образования  $Ca(OH)_2$  достигает значения  $\geq 80\%$ . Только после этого наблюдается рост проводимости системы. При этом  $\chi_{max}$  на 25–30 % меньше значений  $\chi_{max}$  в предыдущих случаях. Повышение проводимости после достижения  $\alpha \geq 80\%$  по-видимому связано с концентрацией ионов  $OH^-$  и частичной диссоциацией  $Ca(OH)_2$  на соответствующие ионы. Очевидно, что в последнем случае реализуется топохимический механизм процесса гидратации. Кинетическое уравнение, которое описывает этот процесс, имеет вид:

$$\alpha(\tau) = 1 - e^{-k_1 \tau^n}, \quad (12)$$

где  $n$  – число последовательных стадий образования зародыша, равное  $\approx 3,8$ , а энергия активации процесса равна 38 кДж/моль.

В результате проведенных экспериментов установлено, что известные теоретические модели «мокрой» гидратации  $CaO_{своб}$  соответствуют практике. При этом было установлено, что свойства известковой суспензии зависят от концентрации суспензируемой фазы, размеров и формы частиц  $Ca(OH)_2$ .

В общем случае возможно получение известковой суспензии с четырьмя предельными структурами:

*Тип I* – частицы  $Ca(OH)_2$  – большие пластинчатые кристаллы с четкой огранкой и/или их асимметрические сrostки. Строение частиц – узкозернистое, близкое к структуре нитевидных кристаллов, поверхностный заряд высок:

а) если размер частиц  $d_n \gg 100$  мкм, наблюдается низкая вязкость суспензии, небольшая агрегативная устойчивость ( $V_c = 55\%$ ), после классификации на сите с ячейкой 1,5–2 мм – низкая концентрация  $Ca(OH)_2$  ( $< 180$  г/дм<sup>3</sup>);

б) если размер частиц  $d_n \leq 50$  мкм, суспензия имеет очень высокую вязкость, реакционная способность частиц суспензии очень низкая, суспензия практически не может перекачиваться насосами.

*Тип II* – частицы  $Ca(OH)_2$  – небольшие кристаллы симметричной формы без четкой огранки, спектр зерна – широкий, заряд частиц значительно меньше в сравнении с зарядом частиц в первом типе:

а) если размер частиц  $d \geq 100$  мкм, суспензия имеет минимальную вязкость, среднюю реакционную способность частиц, относительно высокую агрегативную устойчивость ( $V_c = 89\%$ ), концентрация  $Ca(OH)_2$  после классификации на сите – высокая,  $\approx 300$  г/дм<sup>3</sup>;

б) если размер частиц  $d_n \leq 50$  мкм, суспензия имеет вязкость, приемлемую для транспортировки по трубопроводам, реакционная способность частиц очень высокая, агрегативная устойчивость суспензии также высокая ( $V_c = 94-95$ ), концентрация  $Ca(OH)_2$  после классификации на сите до 375–400 г/дм<sup>3</sup>.

Здесь  $V_c$  – относительный объем суспензии:

$$V_c = \frac{h-h_0}{h} \cdot 100, \quad (13)$$

где  $h$  – высота суспензии в цилиндре;  $h_0$  – высота осажденной части, мм.

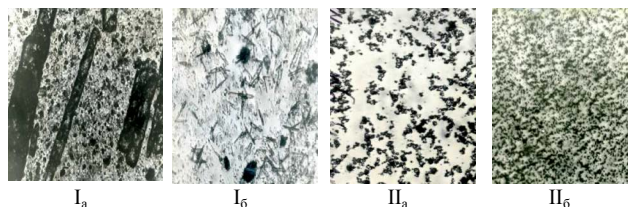


Рис. 4. Типы структур известковых суспензий 1 мм – 7,25 мкм: I<sub>a</sub> – pH – 7,2; I<sub>b</sub> – pH – 6,2; II<sub>a</sub> – pH – 8,5; II<sub>b</sub> – pH – 12,0

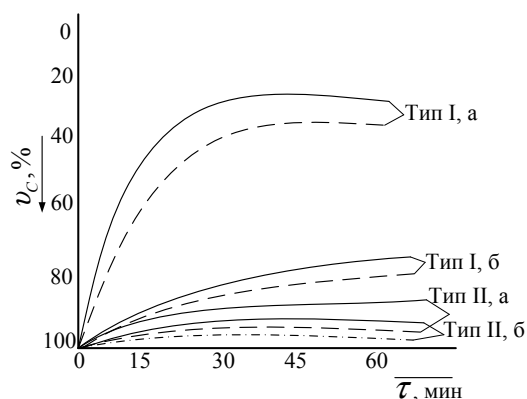


Рис. 5. Седиментационные кривые для различных типов суспензий — активные образцы; — — — — неактивные образцы I<sub>a</sub> – pH – 7,2; I<sub>b</sub> – pH – 6,2; II<sub>a</sub> – pH – 8,5; II<sub>b</sub> – pH – 12,0

На рис. 5 приведены зависимости характеризующие скорость седиментации суспензии вышеперечисленных типов.

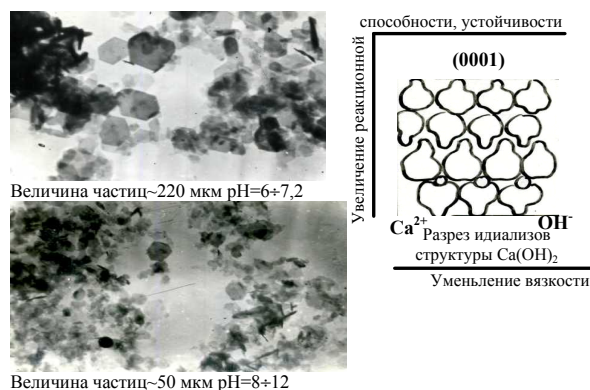


Рис. 6. Схемная зависимость между свойствами частиц и главными свойствами суспензии

Таким образом, приведенные экспозиции типов известковых суспензий, схемная зависимость между свойствами частиц  $Ca(OH)_2$  и свойствами суспензий,

сидиментационные кривые суспензий (рис. 4–6) свидетельствуют о том, что, реализуя тот или иной механизм процесса образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при проведении мокрой гидратации можно управлять процессом с формированием определенной дисперсной структуры суспензии и ее свойствами.

## 5. Обсуждение результатов исследований

Результаты исследований, которые представлены в данной работе, имеют практическое значение для усовершенствования технологических процессов производств высокодисперсного гидроксида кальция, который широко используется в качестве присадок к маслам, наполнителей композитов из пластических масс, при производстве стеновых материалов и др. Высокодисперсные гидросуспензии  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  широко используются для регенерации аммиака из сточных вод, в процессах обессеривания топочных газов и др.

Во всех перечисленных случаях от качества получаемых продуктов (дисперсность  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , активность) зависят эффективность производств. Достоинством проведенных исследований являются четко установленные особенности структуры обожженного кускового известняка, которые определяют активность  $\text{CaO}_{\text{своб}}$ .

Представлены результаты по капиллярному впитыванию кусковой извести воды и временные периоды физической и химической сорбции; установлены особенности формирования дисперсных структур при протекании процессов гидратации и показана связь формирующихся структур с механизмом и кинетикой процессов. Полученные экспериментальные результаты позволяют в перспективе рассматривать усовершенствование не только технологических процессов гидратации, но и реакционных аппаратов, в которых проводят процессы, что позволит усовершенствовать и создать современные производства.

## 6. Выводы

Представлен анализ экспериментальных результатов при исследовании процессов гидратации  $\text{CaO}_{\text{своб}}$  водой при различных соотношениях  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  и различной активности  $\text{CaO}$ .

На основе анализа закономерностей процесса получения кускового  $\text{CaO}$  различной активности и процесса гидратации этих образцов, установлено что, реакционная способность  $\text{CaO}$  определяется концентрацией точечных дефектов в ее решетке и долей ионности связи  $\text{Ca}-\text{O}$ . Наибольшая реакционная способ-

ность достигается у образцов, синтезированных при 1473 К, – указанные образцы имеют максимальную пористость (55 %) с диаметром пор 20–30 нм. Наименьшая реакционная способность достигнута при 1773 К, пористость образцов составила 30 %, диаметр пор около 17 нм. При этом удельная поверхность образцов изменяется на порядок и более, что позволяет за счет изменения режимов обжига кускового известняка регулировать (прогнозировать) гидротационную активность.

Анализ экспериментальных результатов по процессу гидратации  $\text{CaO}$  различной активности при различных соотношениях  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}$  показал, что механизм взаимодействия  $\text{CaO}$  с водой соответствует известным теоретическим представлениям и протекает через ряд последовательных стадий: капиллярного впитывания воды образцом, хемосорбции воды на поверхности кристаллов  $\text{CaO}$  с образованием промежуточных продуктов и образование конечных продуктов  $\text{CaO}(\text{OH})_{2\text{гв}}$  или  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  суспензии. Для организации процесса сухой гидратации определяющее практическое значение имеет время, за которое при капиллярном впитывании будет достигнуто соотношение  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}=3+4$  и не наступает стадия хемосорбции, т. е. стадия выделения тепла. Приведенное в работе уравнение для определения скорости процесса капиллярного впитывания воды в зависимости от реакционной способности образцов  $\text{CaO}$  и свойств жидкой фазы (вязкость, поверхностное натяжение) позволяет определить время чисто физической сорбции воды. Последующие стадии процесса гидратации при этих соотношениях реагирующих компонентов отвечают за степень гидратации и формирование дисперсной структуры продуктов.

Установлено, что при соотношениях  $\text{CaO}/\text{H}_2\text{O}=\text{3}+\text{4}$  скорость развития удельной поверхности гидратируемого образца соизмерима со скоростью образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , что позволяет достигать условий, когда максимальная удельная поверхность образовавшегося продукта  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  соответствует максимально возможной степени превращения  $\text{CaO}$  в  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Регулируя скорость протекания топочимического процесса образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в этом случае можно фактически регулировать формирование дисперсной структуры. При отношениях  $\text{CaO}_{\text{своб}}/\text{H}_2\text{O}=0,3+0,4$  (мокрая гидратация) кинетика процесса образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и формирование дисперсной системы в большей степени зависит от рН среды затворения. При  $\text{pH}\leq 7$  реализуется механизм образования  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , при  $\text{pH}\gg 7$  топочимический. В соответствии с этим формируются различные дисперсные структуры суспензий  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , которые отличаются величиной и формой частиц, проводимостью дисперсной суспензии и ее агрегативной устойчивостью.

## Литература

1. Зайцев, И. Д. Производство соды : учеб. пособие [Текст] / И. Д. Зайцев, Г. А. Ткач, Н. Д. Стоев. – М. : Химия, 1986. – 311 с.
2. А. с. 280206 СССР. (Публикация в открытой печати запрещена) [Текст] / Шапорев В. П., Ткач Г. А., Хитрова И. В., Погорелов Ю. И. – 3181221; заявл. 25.09.1987; зарегистр. 1.08.1988.
3. Cormos, A.-M. Making soda ash manufacture more sustainable. A modeling study using ASPEN Plus [Text] / A.-M. Cormos, C.-C. Cormos, P. Ş. Agachi // Computer Aided Chemical Engineering. – 2007. – Vol. 24. – P. 551–556. doi: 10.1016/s1570-7946(07)80115-5

4. Якименко, Я. Б. Деякі закономірності гідратаційної активності кальцію оксиду [Текст] / Я. Б. Якименко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2014. – Т. 4, № 6 (70). – С. 30–35. doi: 10.15587/1729-4061.2014.26239
5. Cizer, O. Hardening of Calcium Hydroxide and Calcium Silicate Binders Due to Carbonation and Hydration. [Text] / O. Cizer, J. Campforts, K. van Balen, J. Elsen, D. van Gemert // Brittle Matrix Composites. – 2006. – Vol. 8. – P. 589–599. doi: 10.1533/9780857093080.589
6. Rant, Z. Die Erzeugung von Soda nach dem Solvay Verfahren [Text] / Z. Rant. – Sarajevo : Forshungsinstitut Fur Bergban and Chemishe Technologie Tuzla, 1968. – 543 p.
7. Ткач, Г. А. Производство соды по малоотходной технологии [Текст]: монография / Г. А. Ткач, В. П. Шаповрев, В. М. Титов. – Харьков : ХГПУ, 1998. – 430 с.
8. Шаповрев, В. П. Исследование процесса гашения извести водой в производстве соды. Т. 65. Совершенствование технологии кальцинированной соды и других неорганических продуктов [Текст] / В. П. Шаповрев, Н. И. Гайдаш, Г. А. Ткач и др. – Х. : НИОХИМ, 1987. – С. 127–134.
9. Monteagudo, S. M. The degree of hydration assessment of blended cement pastes by differential thermal and thermogravimetric analysis. Morphological evolution of the solid phases [Text] / S. M. Monteagudo, A. Moragues, J. C. Gálvez, M. J. Casati, E. Reyes // Thermochemica Acta. – 2014. – Vol. 592. – P. 37–51. doi: 10.1016/j.tca.2014.08.008
10. Когут, М. Д. Розробка промислового процесу виробництва вапнякової суспензії методом гасіння вапна розчинами електrolітів [Текст] : автореф. дис. ... канд. техн. наук / М. Д. Когут. – Харків, 1997. – 25 с.
11. Олдовский, П. П. О деформациях твердой фазы дисперсных систем под влиянием адсорбированной воды и органических соединений [Текст] / П. П. Олдовский, Л. А. Малкова. // Инженерно-физический журнал. – 1981. – № 2. – С. 304–315.
12. Шаповрев, В. П. Исследование реакционной способности оксида кальция, полученного термическим разложением известняка [Текст] / В. П. Шаповрев, И. В. Хитрова, А. В. Дармакян // Вестник ХПИ. Серия: Химическая техника. – 1990. – № 2. – С. 22–26.
13. Speziale, S. Determination of the elastic constants of portlandite by Brillouin spectroscopy [Text] / S. Speziale, H. S. Reichmann, H. R. Schiling, H. R. Wenk, P. J. Monterio // Cement and Concrete Research. – 2008. – Vol. 38. – P. 1148–1153. doi: 10.1016/j.cemconres.2008.05.006
14. Шаповрев, В. П. Технологія неорганічних армуючих наповнювачів [Текст] : дис. ... д-ра техн. наук / В. П. Шаповрев. – Х., 1995. – 365 с.
15. Manzano, H. Hydration of calcium oxide surface predicted by reactive force field molecular dynamics [Text] / H. Manzano, R. S. M. Peleng, E. J. Ulm, M. J. Buchiler, A. C. T. van Duin // Langmuir. – 2007. – Vol. 28. – P. 4187–4197. doi: 10.1021/la204338m
16. Pleva, M. Einflub des Schnellbrandes auf die Eigenschaften des Brannt kalkes [Text] / M. Pleva // Baustof-findustrie. – 1981. – Vol. 24. – P. 10–12.
17. Лугинина, И. Г. Исследование электропроводности окиси кальция [Текст] / И. Г. Лугинина, В. Д. Барбаниягрэ // Известия вузов. Серия: Химия и химическая технология. – 1963. – № 6. – С. 1011–1015.
18. Горелик, С. С. Рентгенографический и электронографический анализ: практ. рук-во [Текст] / С. С. Горелик, Л. Н. Расторгуев, Ю. А. Скаков; 4-е изд., испр. и доп. – Москва: Наука, 1970. – 140 с.
19. Изучение с помощью метода ЭПР влияния температуры обжига на некоторые свойства продуктов обжига известняка [Текст] // Труды Всем. ин-та по проектированию и науч.-исслед. работам «Южгипроцемент». – Х.: Южгипроцемент, 1972. – № 13. – С. 126–133.
20. Маручевская, Н. Н. Термическое разложение полидисперсного кускового материала [Текст] / Н. Н. Маручевская, Н. П. Табунчиков, А. М. Айзен // Инженерно-физический журнал. – 1976. – Т. 30, № 3. – С. 441–446.
21. Солодовников, А. О. Радиоактивный измеритель степени декарбонизации материала во вращающихся печах [Текст] / А. О. Солодовников, В. К. Каххаров, И. Н. Гулин // Сборник трудов Тал. НИИСтромпроект. Серия: Совершенствование технологии строительных материалов. – 1981. – № 7. – С. 54–62.
22. Островский, Н. М. Влияние капиллярной конденсации на процесс сорбции воды композитными сорбентами «Хлорид кальция в пористой матрице» [Текст] / Н. М. Островский, Н. А. Чумакова, Н. М. Бухавцова, Н. В. Верниковская, Ю. И. Аристов // Теоретические основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 213–216. doi: 10.1134/S0040579507020145
23. Дельмон, Б. Кинетика гетерогенных реакций : пер. с франц. [Текст] / Б. Дельмон. – М.: Мир, 1972. – 554 с.
24. Будников, П. П. Реакции в смесях твердых веществ: монография [Текст] / П. П. Будников, А. М. Гинстлинг. – 3-е изд., испр. и доп. – М.: Стройиздат, 1971. – 487 с.
25. Пашенко, А. А. Контактные взаимодействия в твердеющих смесях для закладки в подземных выработок [Текст] / А. А. Пашенко, С. Х. Туляев // Журнал прикладной химии. – 1985. – № 6. – С. 1273–1278.