УДК 691.554

О ГАШЕНИИ ИЗВЕСТИ МОДИФИЦИРОВАННОЙ ВОДОЙ

Албу-Хасан Ахмед М.А., *аспирант*

Одесская государственная академия строительства и архитектуры

Одним из важных направлений научно-технического прогресса признана разработка технологий известкового вяжущего, быстро твердеющего в условиях сухого и жаркого климата Ирака. Эта страна располагает большими залежами природного известняка. Свойства их значительно отличаются друг от друга и на разных предприятиях выпускают комовую известь разного качества. Но, независимо от этого, комовая известь (даже в составе цемента) всегда гасится. Процесс гашения её водой сопровождается возникновением щелочной среды (pH≥12), высокой температуры (до 100^0С и выше) и тепловыделением (65,5 кДж/моль). Эту среду, с такими важными термодинамическими характеристиками, можно назвать «отходом» производства, так как она практически не используется как вторичные полезные ресурсы. А между тем щелочная среда способна электронейтральную частицу (молекулу, кристалл и др.) превратить в активную (электрозаряженную, аморфную). Высокие температуры – это и высокая скорость химических реакций в среде гашения комовой извести. Турбулентность среды – это ускоренный процесс массо– и теплообмена. Это объёмная тепловая обработка, вызывающая цепную реакцию реагирующих веществ, а не от поверхности вглубь и длительно во времени как при обычной тепловой обработке изделий в тепловых установках. Умение управлять этими процессами – в идеале это значит воздушное вяжущее, на базе которых получают бетоны низких прочности и водостойкости, превратить в гидравлическое вяжущее – более прочное и водостойкое.

Поэтому нами выдвинута гипотеза: «Высокий тепловой эффект гашения и гидратации извести можно использовать, если её гасить водными растворами (эмульсиями, суспензиями) активных веществ, энергия межатомных связей которых больше энергии межатомных связей исходных CaO и H_2O». Часть работы посвящена доказательству справедливости этой гипотезы, а другая - возможности на её базе улучшить водостойкость и прочность продукта.

Дальнейшие исследования направлены на выбор активного вещества, которые вносятся с водой для гашения комовой извести и внедряются в состав вяжущего с целью получить другие новообразования, способные придать модифицированному известковому камню повышенные водостойкость и прочность.

Обзор исследований в области гашения комовой извести свидетельствует о наличии теплового эффекта: температура до 100-200^{0}С, выделение тепла в пределах 1160-1400 кДж/кг и сильная диффузия газообразной фазы. Возникает гидратная известь, $Ca(OH)_2$, слоистой структуры , прочность между слоями которой обеспечена слабыми силами вандерваальса. А твёрдые компоненты этой структуры состоят из 70% сильных (Ca–O) и 30% слабых (H-O) межатомных связей [1]. Дальнейшая карбонизация гидратной извести сопровождается воспроизводством 19% H_2O и 65% сильных (Ca-O и C=O) связей. Высокий тепловой эффект при гашении извести, высокая степень ионизации CaO и H_2O при гидратации и наличие до 35% слабых межатомных связей, а также изоморфизма молекул $Ca(OH)_2$, трансформирующихся в $CaCO_3$, дают нам основания подтвердить нашу гипотезу.

Задачи исследований: проанализировать литературные данные о механизме гашения комовой извести и возможности использования выделяющейся и уходящей в атмосферу тепловой энергии, как активную среду для химизации реагирующих CaO и H_2O с целью улучшения свойств известкового теста; разработать методологический подход к выбору активных веществ и совместно с водой использовать их для гашения комовой извести, которые в среде высоких температур и высокой щёлочности дадут новые образования, улучшающие свойства известкового теста и бетона; определить влияние модифицированного известкового вяжущего на состав, структуру и свойства смеси, раствора и бетона на его основе; разработать технологию модификации извести, технологии растворных смесей и бетона на её основе и рассчитать технико-экономическую эффективность её реализации.

Режим гашения извести включает периоды подъёма температуры до максимальной, периодов изотермии и охлаждения до исходной температуры и длится до 24 часов, табл. 1. За этот срок количество не погасившихся зёрен (навеска CaO, 1 кг) достигало 10–18%, табл. 2. За результат принимали среднее из трёх балочек, отформованных из известкового теста и раствора и выдержанных в воздушно-сухих условиях от 30 мин до нескольких десятков суток и определяли их геометрические размеры, деформации, массу и прочность при сжатии. Оценивали и наличие трещин от деформаций гидратации с не погасившимися зёрнами CaO. Отсутствие внутренних трещин в твердеющих образцах – и был срок выдерживания гидратной извести после её гашения Опыты показали, что для извести, принятой в наших исследованиях, наилучший срок окончательного догашивания зёрен наступает спустя 5-7 суток после смешивания их с водой. В качестве продукта возможно известковое тесто или известь-пушонка, свойства которых разные, табл. 3.

Таблица 1. Изменение скорости гашения комовой извести водой

Период гашения, мин	Разность температур в период, ^{0}C		Скорость гашения, ^{0}C/мин
	подъёма	охлаждения	
0–1	25–98	–	+73
1–2	98–100	–	+2
2–2,5	–	100–100	0
2,5–4		100–97	–6
4–10	–	97–91	–1
10–110	–	91–67	–0,3
110–210	–	67–57	–0,1
210–300	–	57–46	–0,1

Таблица 2 Содержание не погасившихся зёрен

Вместимость сосуда, л	Температура, ^{0}C		Время выдержки,ч.	Остаток на сите. г	Кол–во не-погасившихся зёрен, %
	воды,	сушки,			
8	87	145	2	1,42	9,5/17,2
8	82	145	2	1.5	10,0/18,0
8	85	140	2	1,33	8,9/16,3

Таблица 3. Характеристика полуфабриката – $Ca(OH)_2$

Известковое тесто: воды 1,4 – 1 ч на 1 часть CaO. 40-60% $Ca(OH)_2$ - 30-45% свободной воды - размер зерен тоньше - улучшается диспергирование - $t_{опт}$=71-93°C гашения - скорость оседания меньше -$S_{уд.}$ высокая - большая пластичность -большая скорость растворения и реакционная способность - поглощает и удерживает влагу; - прирост объема продукта на 50% больше	Известь-пушонка:сухая гидратная известь, содержит 72-75% CaO - вода химически связана – свободной H_2O ничтожное количество, не полная гидратация - «перегоревшая» $Ca(OH)_2$, но есть и не гидратированная CaO - частицы грубые не обладают свойством коллоидных частиц - необратимая агломерация (слипание) тонких частиц - < скорость растворения - скорость оседания замедленна - $S_{уд}$ минимальна - много заряженных частиц

В качестве вяжущего в исследованиях принимаем известковое тесто. Свойства разбавленных в воде активизаторов, определяли по замерам силы тока, табл. 4 и 5, с пересчётом на электрическое сопротивление и оценивали степень ионизации. Шведский физикохимик Аррениус на основании изучения электропроводности разбавленных водных растворов создал теорию электролитической

диссоциации, согласно которой молекулы электролитов при растворении распадаются на электрически заряженные частицы – ионы [2]. Изменения pH и электросопротивления водных систем приведены на рис. 1.

Таблица 4.Влияние концентрации водного раствора жидкого стекла на изменение силы тока

$C_{ж.ст.}$,%	0	0.5	1	2	4	6	10
I, mA	4,95	9,91	14,6	24,8	39,0	55,8	83,3

Таблица 5. Влияние концентрации водной суспензии МК на изменение силы тока

$C_{мк}$, %	0	1	5	10	20	30	40	50
I, mA	0,1	0,11	0,15	0,2	0,32	0,4	0,5	0,56

Водопроводная вода имеет величину pH=6,5. По мере введения в эту воду все большего количества ГКЖ щелочность среды повышается, а электросопротивление водного раствора падает. Связь между изменениями величин показателей этих свойств практически обратно пропорциональна. За точку перегиба кривых можно принять концентрацию $C_{ГКЖ}$=0,3%. По мере изменения концентрации от нуля до 0,3% pH водного раствора повышается от 6,5 до 10,5, т.е. в 1,6 раза, аэлектросопротивление её падает от 10 до 2,1 кОм, т.е. в 4,8 раза.

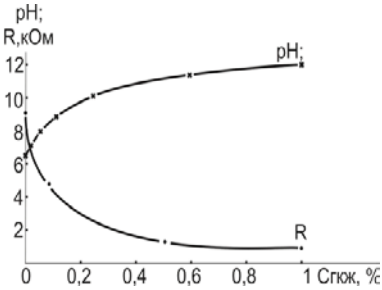

Рис. 1. Изменение электрического сопротивления (•) и pH (x) водного раствора ГКЖ-94 разной концентрации

Дальнейшее увеличение концентрации от 0,3 до 1% pH среды повышает до 13%, а электросопротивление снижается еще в 2,6 раза. В изученном диапазоне концентраций ГКЖ-94, $C_{гкж}$=0,01-1,0%, щёлочность водного раствора изменяется в диапазоне pH=6,5–13, что также близко к щёлочности получаемой $Ca(OH)_2$. С экономической точки зрения за оптимум можно принять концентрацию водного раствора $C_{ГКЖ}$=0,3% от массы цемента в перерасчете на 100%-ное масло.

При концентрации ГКЖ 1% через 8 ч сила тока составила I=1,8 mA, а pH=14. Спустя еще 8 час (в сумме 16 ч) I=0,94 mA, а через 1 сут I=8,8 mA. При этом pH уменьшилось до 13, а ещё через 5 сут – до 12,5.

Электросопротивление водного раствора поднялось до R=1,25 kОм. На поверхности жидкости появляется белый, мыльный, как окисленный налет. Все это свидетельствует об ограниченном (до 24 часов) сроке хранения водной эмульсии гидрофобизатора высокой концентрации.

Таким образом, результаты исследований свойств водного раствора ГКЖ-94 свидетельствуют о резкой ионизации составляющих его компонентов (молекул воды и мономеров ГКЖ) до 0,6% концентрации ГКЖ и замедленной в диапазоне концентраций 0,6–1%. Щёлочность водного раствора так же резко повышается до $C_{гкж}$ =0,6% и замедленнее до $C_{гкж}$=1%, достигая pH=12. Свойства водного раствора ГКЖ резко отличны от свойств воды, которой традиционно гасят CaO. Поэтому гашение комовой извести новым веществом должно дать и новые свойства известковому тесту – $Ca(OH)_2$.

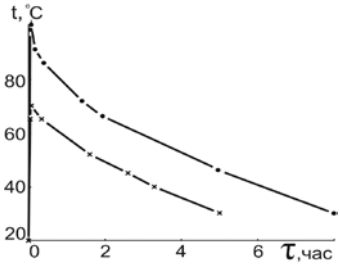

Рис. 2. Расчёт количества тепла в градусо-часах быстро (•) и медленно (x) гасящейся CaO.

Эффективность тепловыделения при гашении комовой извести нами определена в градусо-часах по формуле: g = t•τ, град.ч. Произведение температуры гасящейся CaO (t, ^{0}C) на время (τ. час) определяет площадь поля гашения. Величина её определяется многими факторами, но в любом случае, чем больше величина площади, тем длительнее режим гашения. Расчёт эффективности теплового эффекта ведётся по геометрическим блокам, на которые разделяется вся площадь, рис. 2. Периметр площади гашения принят от исходной температуры при смешивании CaO с H_2O (18-25^{0}C) по кривой подъёма до максимальной температуры гашения, периода изотермии и по кривой охлаждения до температуры (18-25^{0}C), т.е. равной исходной температуре. Расчёты показывают, что выделение энергии при гашении комовой извести наблюдается в первый период подъёма температуры до максимальной. Суммарная величина выделения энергии при гашении быстрогасящейся известью равна 420 градусо-часов. При гашении медленногасящейся извести выделяется энергии – 357 градусо-часов, т.е. на 18% меньше. Следовательно, снижение темпов гашения комовой извести за счёт уменьшения величины максимальной температуры – путь к выделению меньшего количества энергии в единицу времени. Этот эффект положителен в случае необходимости гидратационного твердения CaO. Он может быть

негативным в случае гашения извести водными растворами активных веществ когда требуется активация химических процессов. Повышенная температура – положительный фактор для химических процессов.

Гасится известь в специальных аппаратах – гидраторах периодического или непрерывного действия. Гасить комовую известь водными растворами (эмульсиями, суспензиями) можно на существующих заводах после некоторой модернизации. Модернизация технологической линии по гашению извести заключается в разработке способа замены подаваемой в барабанный гаситель, воды на водный раствор жидкого стекла. Практически задача заключается в организации поста по приготовлению водного раствора и размещению его около барабанного гасителя. Схема подобного поста приведена на рис. 3. Известно, что при гашении 1 кг комовой извести выделяется 1160 кДж тепла и получается вяжущее в виде известкового теста. Из него готовят 1 м^3 бетона с расходом комплексного вяжущего 350 кг. В составе И:Г=60:40% содержится известкового вяжущего: 350х60:100=210 кг. Для того чтобы получить такое количество известкового теста 1 сорта надо погасить комовой извести: 210:(2,5÷3)=84 кг; где 2,5÷3 - коэффициент увеличения объёма $Ca(OH)_2$ при гашении 1 кг CaO.

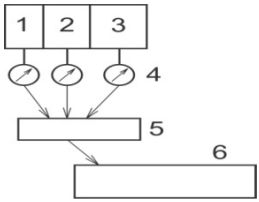

Рис. 3. Схема поста приготовления водных растворов, эмульсий, суспензий: 1 - Ёмкость воды; 2 - Ёмкость жидкого стекла; 3 - Ёмкость добавок; 4 - Дозаторы жидкости;
5 - Смеситель воды с жидким стеклом; 6 - Барабанный гаситель.

Заключение

В процессе гашения 84 кг CaO выделится 1160·84=97440 кДж тепла, которое теряется в окружающей среде, не привнеся пользы. Известно [3], что 1 кг угля марки АРШ Донецкого бассейна в процессе горения выделяет 25559 кДж тепла. С учётом этого легко подсчитать сколько бы понадобилось топлива, чтобы дать 97440 кДж тепла на 1 м^3 бетона, которые необходимы бы были для реализации нашей идеи: 97440:25559=3,81 кг. При этом 1 т донецкого угля марки АРШ стоит 700 грн [4]. Тогда нагрев до 100^{0}С для активации химических реакций с использованием угля марки АРШ стоит: 3,81·0,7=2,65 грн Экономический эффект от ***утилизации тепла*** при гашении комовой извести составляет 2,65 грн на 1м^3 бетона.

Кроме того, при постоянной прочности бетона можно ***экономить*** до 40 кг известково-гипсового вяжущего, в составе которого содержится ***модифицированное известковое тесто***: 40 х 0,6 = 24 кг. Стоимость 1 т известкового теста составляет 687 грн. [5]. Тогда экономия составит на 1 $м^3$: 24·х·0,687=16,5 грн. Взамен уменьшения известкового теста добавляется 24 кг золы-унос стоимостью 400 грн/т [6], что составит 9.6 грн. Общий экономический эффект от утилизации тепла и от экономии известкового вяжущего на 1 $м^3$ бетона составит: Э=2,65 + 16,5 – 9,6 = 9,55 грн.

Summary

The rationale has been presented. The tasks of research have been set. The research materials have been selected. The properties of water systems and modes of lump lime slaking by them have been studied. The economic efficiency of heat utilization by slaking and from savings through the use of a modified binding agent.

Литература

1.Албу-Хасан А. М., Кучеренко А.А. Элементы практической реализации теоретических основ минералогенной инженерии известкового вяжущего //Технологии бетонов.– №4. 2014. – С.42-44. .РФ.

2.Наука и человечество, 1987. М., Знание, с. 316

3.Гусев Ю.А. Основы проектирования котельных установок / Ю.А.Гусев – М.: 1972.

4.PRUPU.org/news/4635 ООО «Металл Трейдинг» Профсоюз работников угольной промышленности Украины.

5.Известковое тесто ВТ-30. Cement. Ua/catalog/isvest/isvestkovoe-testo - 2014

6.Зола-унос в Украине. Интернет. Prom.ua/Zola-unosa.html. -2014.