

УДК: 666.9: 691.511: 691.316

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ КАРБОНИЗАЦИИ  
ИЗВЕСТКОВОГО ТЕСТА**

*С.И. Федоркин, д.т.н., профессор, Н.В. Любомирский, к.т.н., доцент  
Национальная академия природоохранного и курортного строительства,  
г. Симферополь*

Основополагающей концепцией развития современного материаловедения и технологии является ресурсо- и энергосбережение. Решение проблемы ресурсо- и энергосбережения может быть связано как с усовершенствованием и оптимизацией существующих технологий и процессов структурообразования материалов, так и с разработкой новых нетрадиционных направлений получения искусственных строительных материалов. Особый интерес представляют разработки, направленные на снижение выбросов углекислого газа в атмосферу за счет внедрения его в технологический процесс в качестве сырьевого компонента.

Материалом, в котором заложены потенциальные возможности ресурсосбережения, как энергетических, так и сырьевых запасов, является воздушная известь. Разработав доступные способы управления структурообразованием искусственного камня на основе карбонизированной извести, можно создать эффективные технологии изготовления строительных изделий из доступного и малоэнергоёмкого продукта – воздушной извести.

Вышеперечисленные направления имеют практическое значение и представляют перспективный проблемный научный интерес: получение искусственного камня на основе извести – формирование камня на основе  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и его дальнейшая искусственная карбонизация. Авторами статьи ранее [1, 2] были сформулированы научные и практические задачи, реализация которых позволит получать долговечные и экологически чистые строительные изделия на основе извести карбонизационного твердения, а также решать ряд экологических проблем – снижение выбросов  $\text{CO}_2$  в атмосферу, утилизацию мелкодисперсных карбонатных побочных продуктов камнедобычи путем использования их в технологическом процессе.

Несмотря на то, что растворы на основе извести применяются тысячи лет, вопрос ускоренного карбонизированного твердения извести, волновавший многих исследователей и строителей, не был решен и классификация извести как «воздушное вяжущее вещество» определяет ограниченную область ее использования с древних времен до настоящего времени. Первые опубликованные опыты по получению вторичного карбоната кальция, по-видимому, поставлены Джемсом Галлеем в 1804 году. Позже подобные эксперименты были осуществлены Бухгольцом, Вернером Сименсоном, Митчерлихом. Гетероморфизмом углекислой извести с разработкой методов получения «углекислой извести во всех ее гетероморфных состояниях» занимались в середине XIX века испытатель Г. Розе [3], который получал углекислую известь из водных растворов при разных температурах. Позднее данной проблемой занимались М. Толстопятов [4], Г. Креднер, М. Бауэр, Г. Фатер и др. [5].

Карбонизация в бетонных изделиях, ее положительная защитная роль впервые была установлена А.Р. Шуляченко в 1872 г. [6]. Вопросы химизма и технологии получения вторичного карбоната кальция впервые были поставлены академиком А.А. Байковым в начале XX века [7, 8]. В середине XX столетия искусственную карбонизацию извести и известковых растворов изучали в СССР в Академии коммунального хозяйства (1938 – 1948 гг.) и в НИИИстройнефти (1948 – 1950 гг.) [9]. Подобные работы проводились в США в 50-х годах XX века [10]. Однако, отдельные положительные результаты, не привели к массовому производству известковых искусственно карбонизированных изделий.

Карбонизация гашеной извести является гетерогенной реакцией, в которой твердая, жидкая и газообразная составляющие участвуют вместе, и описывается следующим общим химическим уравнением:



Следуя ионной природе процесса, главная реакция образования твердого осадка  $\text{CaCO}_3$  будет происходить в жидкой составляющей системы. Газ  $\text{CO}_2$  прежде чем включиться в сложный механизм реакции карбонизации должен пройти через предварительный процесс растворения. Одновременно твердый гидрат до момента, когда произойдет ионная реакция, также должен перейти в жидкую фазу путем растворения в ней.

Согласно исследованиям [10], процесс получения искусственного камня  $\text{CaCO}_3$  путем карбонизации извести во многом зависит от влажностного состояния известкового теста, концентрации  $\text{CO}_2$  и температуры протекания процесса, оптимизировать которые довольно сложно из-за не изученности процесса.

Анализируя работы предшественников можно сделать вывод о том, что теоретическая очевидность процесса карбонизации извести с позиции уравнения химической реакции практически трудно достижима, поскольку приходится сталкиваться с множеством факторов, влияющих на протекание процесса и, без управления которыми невозможно добиться положительного конечного результата – получения вторичного карбоната кальция. С точки зрения утилизации углекислого газа в производство строительных изделий несомненный интерес вызывает вопрос скорости поглощения  $\text{CO}_2$  известковым тестом, т.е. кинетика процесса карбонизации гидратной извести.

В этой связи, целью работы являлось установление закономерностей влияния различных технологических факторов на кинетику карбонизации известкового теста и возможности направленного регулирования получения прочного и водостойкого искусственного камня на основе гидратной извести контактно-карбонизированного типа твердения.

Для решения поставленной цели были решены следующие задачи:

- изучено влияние различных технологических факторов на кинетику процесса карбонизации известкового теста;

- исследованы основные структурно-физические, гидрофизические и физико-механические свойства образцов на основе извести контактно-

карбонизированного типа твердения в зависимости от состава сырьевой смеси, условий получения образцов и их карбонизации.

Искусственной карбонизации подвергали образцы-цилиндры диаметром 28 мм, полученные контактным формованием структуры известкового теста с различной влажностью ( $W$ ) формовочной смеси (15–20 % мас.) и при различных удельных давлениях прессования (5–10 МПа). Образцы изготавливали из извести, полученной при гашении извести-кипелки, активность которой составляла 62 %. Опытные образцы карбонизировали в среде  $CO_2$  с поддержанием постоянной 100 %-ной концентрации газа в разработанной установке с автоматическим управлением [11]. Карбонизацию известковых образцов проводили при различных температурах ( $T$ ) в интервале 293...338 К. В процессе карбонизации определяли количество поглощенного образцами углекислого газа во времени. Карбонизированные образцы-цилиндры подвергали испытаниям с определением следующих показателей: предел прочности при сжатии, средняя плотность, водостойкость и глубина карбонизации непосредственно после карбонизации, в возрасте 1, 7 и 28 сут в естественном состоянии и после сушки. Показатель водостойкости (коэффициент размягчения  $K_p$ ) определяли после выдерживания образцов в воде в течение 48 час. Глубину карбонизации устанавливали нанесением фенолфталеина на сколы образцов.

При проведении исследований установлено, что процесс карбонизации известковых образцов начинается с подачи углекислого газа в камеру карбонизации, при этом температура в камере поднимается до 345 К.

Кривые поглощения опытными образцами  $CO_2$  в зависимости от состава известкового теста и условий карбонизации имеют одинаковый характер (рис. 1) и зависят от влажности известкового теста и температуры карбонизации.

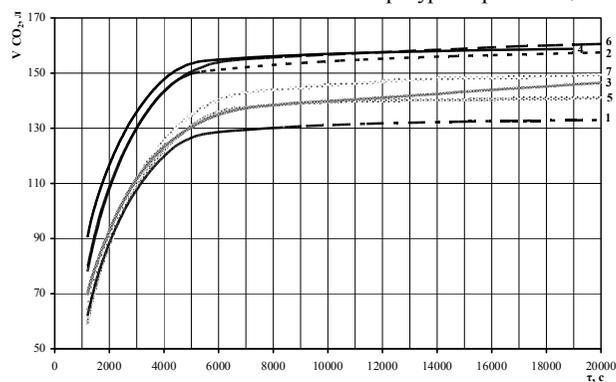


Рис. 1. Кривые поглощения  $CO_2$  известковыми образцами, полученных при удельном давлении прессования 7,5 МПа, в зависимости от влажности известкового теста и температуры карбонизации:  
1, 2, 3 –  $W = 12,5, 17,5, 22,5$  %,  $T = 313$  К; 4 и 5 –  $W = 15$  %,  $T = 303$  и 323 К; 6 и 7 –  $W = 20$  %,  $T = 303$  и 323 К.

Графики скорости поглощения углекислого газа единицей объема известковых образцов, полученных контактным формованием при одинаковом удельном давлении прессования 7,5 МПа, построенные в логарифмических координатах времени карбонизации во временном промежутке, соответствующему стабилизации процесса, сводятся к прямым линиям (рис. 2). Угол наклона к оси абсцисс зависит от температуры карбонизации, влажности известкового теста и свидетельствует о снижении скорости поглощения  $CO_2$  с постоянной скоростью.

Скорость поглощения углекислого газа известковым тестом в значительной степени зависит от влажности известкового теста и начальной температуры карбонизации. При влажности 15 % мас. с увеличением температуры с 303 до 323 К скорость поглощения  $CO_2$  опытными образцами возрастает и карбонизация продолжается более длительное время (активное поглощение  $CO_2$  образцами при температуре 303 К происходит в течение 5200 с, а при 323 К – в течение около 11400 с). С увеличением влажности образцов до 20 % мас. скорость карбонизации с увеличением температуры снижается, однако увеличивается время активной карбонизации: при температуре 303 К скорость карбонизации стабилизируется к 6600 с, а при температуре 323 К – к 12000 с.

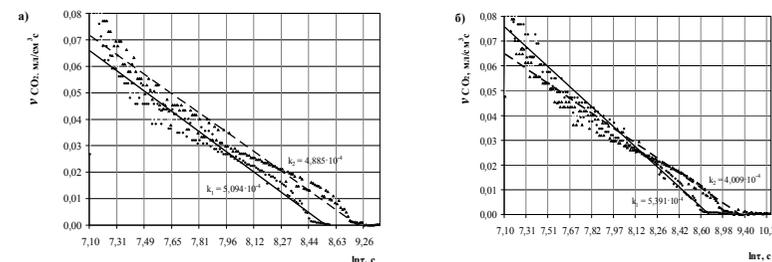


Рис. 2. Скорость поглощения углекислого газа образцами в зависимости от влажности известкового теста и температуры карбонизации:  
а) –  $W = 15$  % мас; б) –  $W = 20$  % мас.; — — — — —  $T = 303$  К; — — — — —  $T = 323$  К.

По полученным значениям констант скорости реакции карбонизации гидратной извести и в соответствии с известным уравнением Аррениуса

$$k = A_0 e^{-E/RT} \quad (2)$$

$$\text{или } \ln k = \ln A_0 - \frac{E}{RT}, \quad (3)$$

где  $T$  – абсолютная температура, К;

$A_0, E$  – постоянные параметры,

возможно определить величины энергии активации исследуемого процесса.

Естественно полагать, что в зависимости от условий опыта – температуры карбонизации, влажности известкового теста – изменится и энергия активации процесса карбонизации. Для расчета энергии активации применили преобразованное уравнение Аррениуса, учитывающее изменение констант скорости реакции карбонизации при двух различных температурах [12]:

$$E_a = \frac{4,576T_1T_2 \cdot k_2}{T_2 - T_1 \cdot k_2}, \quad (4)$$

где  $E_a$  – энергия активации, кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;

$T_1$  и  $T_2$  – температура протекания карбонизации, К;

$k_1$  и  $k_2$  – константы скорости реакций (при температуре  $T_1$  и  $T_2$  в К);

4,576 – множитель, учитывающий газовую постоянную в уравнении Аррениуса и пересчет натуральных логарифмов в десятичные.

Результаты расчета энергии активации процесса карбонизации известны в исследуемом температурном интервале составили:

- при влажности известкового теста 15 % мас.  $E_a = 21,47$  кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;
- при влажности известкового теста 20 % мас.  $E_a = 16,65$  кДж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Малые значения энергии активации говорят о возможности довольно быстрого и беспрепятственного протекания процесса карбонизации Ca(OH)<sub>2</sub> при определенных условиях.

Наблюдения показали, что карбонизация происходит не одновременно во всем объеме известкового теста, а послойно (рис. 3). Превращение Ca(OH)<sub>2</sub> в CaCO<sub>3</sub> происходит посредством диффузии.



Рис. 1. Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов в зависимости от формовочной влажности известкового теста (время карбонизации 10800 с), % мас.:

1 – влажность 12,5 %; 2 – влажность 17,5 %; 3 – влажность 22,5 %.

Зная толщину карбонизационного слоя и количество поглощенного газа CO<sub>2</sub> известковыми образцами по разработанной методике [11] можно рассчитать эффективный коэффициент диффузии ( $D$ ) углекислого газа в опытных образцах (табл. 1).

Таблица 1

Коэффициент диффузии CO<sub>2</sub> в известковых образцах

№ п/п	Условия карбонизации опытных образцов		Коэффициент диффузии, $D$ , 10 <sup>-5</sup> см <sup>2</sup> /с, за время, с			
	W, % мас.	T, К	3600	10800	21600	32400
1	15	303		4,94		2,06
2	20			6,03		3,20
3	15	323		5,06		2,63
4	20			6,13		2,44
5	17,5	291			3,83	
6		295			2,79	
7		313	14,79		2,04	
8		330			1,52	

Из табл. 1 видно, что коэффициент диффузии CO<sub>2</sub> с течением времени уменьшается с 14,79·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с в течение первых 3600 с реакции с известью до 2,04·10<sup>-5</sup> см<sup>2</sup>/с за 21600 с карбонизации. С увеличением влажности и температуры в течение 10800 с карбонизации  $D$  растет, однако при более продолжительном выдерживании опытных образцов в среде CO<sub>2</sub> снижается. С увеличением температуры карбонизации при одинаковой влажности известкового теста коэффициент диффузии снижается. Этот факт объясняется снижением влажности известковых образцов за счет их высушивания.

Таким образом, наиболее существенным фактором карбонизации гидроксиды кальция является влажность.

Искусственная карбонизация известковых образцов значительно улучшает их физико-механические характеристики (рис. 4): прочность при сжатии повышается в 3 раза, водостойкость увеличивается на 60 – 110 % в зависимости от условий карбонизации.

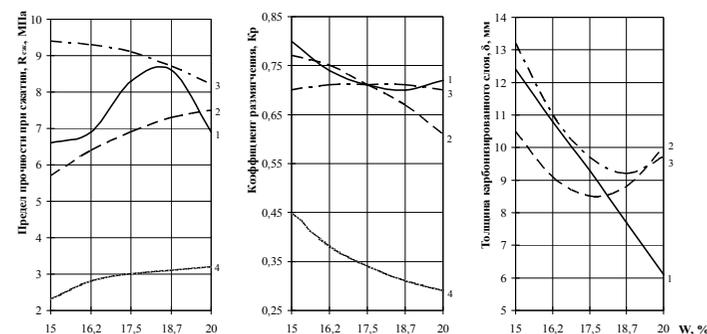


Рис. 4. Физико-механические показатели известковых образцов, полученных при давлении прессования 7,5 МПа, карбонизированных в течение 10800 с, в зависимости от влажности сырьевой смеси и температуры карбонизации: 1 – 295 К; 2 – 303 К; 3 – 323 К; 4 – не карбонизированный образец.

Свойства карбонизированных опытных образцов в значительной степени зависят от влажности и от температуры карбонизации и свидетельствуют, что искусственной карбонизацией можно получать достаточно прочные и водостойкие изделия на основе воздушной извести.

Прочность при сжатии опытных образцов, карбонизированных при нормальной температуре, с повышением влажности известкового теста до 18 % растет. Водостойкость данных образцов при этом незначительно уменьшается, однако коэффициент размягчения не снижается ниже 0,7. С повышением температуры карбонизации до 303 К прочность с увеличением влажности до 20 % увеличивается, а при дальнейшем повышении температуры до 323 К – снижается. Следует отметить тот факт, что прочность при сжатии известковых образцов контактно-карбонизационного типа твердения не согласуется с толщиной карбонизированного слоя. Логично было бы предположить, что чем больше карбонизированный слой, тем выше прочность, однако, такой зависимости не наблюдается. На наш взгляд это связано как с созданием начальной плотности структуры опытных образцов из известкового теста при прессовании, так и с образованием различных форм вторичного  $\text{CaCO}_3$ . При температурах выше 303 К карбонат кальция выделяется в виде кристаллов арагонита [5, 10], прочность которого ниже прочности кальцита. От толщины карбонизированного слоя в большей степени зависит водостойкость опытных образцов.

### ВЫВОДЫ

1. Изучены температурно-влажностные параметры процесса карбонизации извести при получении искусственного карбонатного камня. Образцы максимальной прочности получены при  $W = 17,5 - 18,5\%$  и  $T = 295\text{ К}$ .

2. Исследована кинетика процесса карбонизации, рассчитана энергия активации и коэффициент диффузии углекислого газа при различных температурно-влажностных параметрах. Показана возможность управления процессом карбонизации извести.

3. Температурные параметры процесса карбонизации опытных образцов близки к естественным температурным условиям окружающей среды, что предопределяет низкую энергоемкость процесса производства карбонизированных материалов.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Федоркин С.И., Любомирский Н.В., Локтионова Т.А. Перспективы развития известковой промышленности с созданием новых технологий получения искусственных строительных материалов на основе воздушной извести // Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: НАПКС. – 2006. – вып. 17. – С. 80 – 85.
2. Любомирский Н.В., Федоркин С.И. Научные и практические аспекты создания ресурсосберегающей технологии получения известковых каменных материалов карбонизированного твердения // Збірник наукових

- праць Луганського Національного аграрного університету. Серія: Технічні науки. – Луганськ: Видавництво ЛНАУ, 2007. – № 71(94). – С. 174 – 181.
3. Roze G. Ueber die Umstände, unter denen der kohlen-sayre Kalk sich in seinen heteromorphen Zuständen als Kalkspath, Aragonit und Kreide abscheidet // Poggendorff's Annal. Bd. – der Akad. d. Wiss, zu Berlin, 1860. – S. 156.
  4. Толстопятов М. О причинах гетероморфизма углекислой извести. – М.: Типография Шюмань и Глушакова, вь Черныш. пер., № 26, 1867. – 86 с.
  5. Браунс Р. Химическая минералогия. Санкт-Петербург: Издание К.Л. Рикера, 1904. – 468 с.
  6. Курдюмов А.С. Биотехнология получения строительных материалов на основе отходов камнедобычи и вторичного растительного сырья // Изв. Вузов. Строительство и архитектура. – 1986. – № 3. – С. 59 – 62.
  7. Байков А.А. Дополнения к «Курсу общей металлургии». Гл. III. Общие физико-химические условия превращения / Собрание трудов. – М.-Л: 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – III т. – С. 306 – 341.
  8. Байков А.А. Труды в области общей и физической химии. Разложение природных углекислых солей при нагревании / Собрание трудов. – М.-Л: 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – II т. – С. 565 – 575.
  9. Зацепин К.С. Известковые карбонизированные строительные материалы // Сборник материалов Московского научно-технического совещания по жилищно-гражданскому строительству, строительным материалам и проектно-исследовательским работам. Том II. – М.: Московская правда, 1952. – С. 283 – 290.
  10. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building // Rock Products. – 1956. – August. – P. 182 – 186.
  11. Автоматическая установка и методика изучения процесса карбонизации извести / Н.В. Любомирский, С.И. Федоркин, Т.А. Локтионова, В.Г. Носатов // Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: НАПКС. – 2007. – вып. 19-20. – С. 74 – 78.
  12. Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высш. школа, 1989. – 384 с.

УДК 697.133:692.53

### АНАЛІЗ ЗОВНІШНІХ ЗАСОБІВ ЗМЕНШЕННЯ ТЕПЛОВТРАТ ПІДЛОГОЮ НА ҐРУНТІ

О.І. Філоненко

Полтавський національний технічний університет імені Юрія Кондратюка,  
м. Полтава

**Постановка проблеми.** Споживання енергії в будівельній галузі складає 2,6 млрд ГДж/год на рік, що становить 30% усієї використаної енергії в Україні. Переважна частка енергії споживається будинками для опалення, тому саме тут знаходиться основний резерв енергозбереження. У наш час