

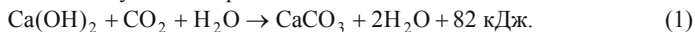
УДК: 666.9: 691.511: 691.316

**ВЛИЯНИЕ ГИДРОКАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ  
ПРОЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ КАРБОНИЗАЦИОННОГО ТИПА  
ТВЕРДЕНИЯ**

*к.т.н., доц. Любомирский Н.В., д.т.н., проф. Федоркин С.И.,  
к.т.н. Бахтин А.С.*

*Национальная академия природоохранного и курортного строительства*

Гидроксид кальция как основное вяжущее вещество в растворе извести, широко и успешно использовалось с древних времен. Это вяжущее вещество затвердевает в результате реакции карбонизации, которая изменяет микроструктуру и пористую структуру строительного раствора, и улучшает ее механические свойства и долговечность. Насыщение углекислотой в растворах извести происходит, когда  $\text{CO}_2$  в воздухе распространяется через открытые поры раствора, распадается внутри капиллярной поры воды, и реагирует с растворенным гидроксидом кальция. Это приводит к осаждению кристаллов карбоната кальция, выделению воды и тепла. Этот полный процесс выглядит следующим образом:



Это гетерогенная реакция, в которой твердая, жидкая и газообразная составляющие участвуют вместе. Образование карбоната кальция происходит в несколько этапов. Сначала происходит растворение гидроксида кальция, которое сопровождается выделением ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и освобождением капиллярных пор от воды. В это же время углекислый газ диффундирует в виде раствора в открытые поры. При этом происходит его адсорбция, растворение и превращение в гидратную форму угольной кислоты ( $\text{H}_2\text{CO}_3$ ), под действием которой в системе образуется бикарбонат ионы ( $\text{HCO}_3^-$ ) и карбонат ионы ( $\text{CO}_3^{2-}$ ). В конечном счете, реакция между ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  приводит к осаждению кристаллов карбоната кальция, путем образования ядра и последующего кристаллического роста.

Процесс превращения гидроксида кальция в карбонат кальция в естественных атмосферных условиях протекает десятилетия, главным образом, из-за низкого содержания в воздухе углекислого газа (~0,03 %). Интерес к процессу ускоренной карбонизации известковых вяжущих и получения в результате искусственного карбонатного камня возник в начале XX века и активно прорабатывался в середине прошлого столетия [1 – 7]. В большинстве случаев научный интерес к процессу карбонизации сводился к проблеме, как предотвратить активную карбонизацию свободного гидроксида кальция в бетоне, вызывающую карбонизационную усадку, и повысить долговечность строительных конструкций [8 – 11].

Вторая волна изучения искусственной карбонизации известковых вяжущих возникла в мире в последние десятилетия [12 – 16]. В первую очередь, интерес вызывает дешевизна получения и широта сырьевой базы для производства извести, а также экологическая привлекательность изделий на основе извести и возможность утилизации углекислого газа, загрязняющего

атмосферный воздух, и вызывающего парниковый эффект. С 2006 года каждые два года проводится Международная конференция по ускоренной карбонизации для окружающей среды и материаловедения (International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering – ACEMA). Работы и доклады, в основном, посвящены теоретическим и прикладным исследованиям искусственной карбонизации извести, превращения гидроксида кальция в карбонат кальция, оценке условий применения карбонизации в технологиях улавливания и использования углекислого газа.

Исследования процесса искусственной карбонизации систем, содержащих известь, которые были проведены в Национальной академии природоохранного и курортного строительства [16, 17], позволили установить химические, физико-химические особенности карбонизации известковых вяжущих веществ, оптимизировать технологические параметры искусственной карбонизации извести и на основании этого разработать ресурсосберегающую технологию производства карбонизированных стеновых изделий на основе извести и вторичного карбонатного сырья. Теоретическими и практическими исследованиями было однозначно установлено, что по мере проникновения углекислого газа внутрь образцов по порам и капиллярам, прежде чем образуется нерастворимая соль карбоната кальция, неизменно образуется углекислая соль – гидрокарбонат кальция. Вопрос перехода гидрокарбоната кальция в карбонат является одним из определяющих при изучении процесса образования вторичного карбоната кальция и получения на его основе прочного искусственного карбонатного камня.

Целью настоящей статьи является выявить особенности влияния и роль гидрокарбоната кальция в формировании прочности искусственного карбонатного камня, получаемого на основе извести и известнякового наполнителя, твердеющего в среде повышенных концентраций углекислого газа.

Для решения поставленной цели, прежде всего, теоретически был детально рассмотрен механизм карбонизации известкового теста с выделением этапа образования в системе гидрокарбоната кальция. Следующей задачей на пути достижения поставленной цели являлось исследование в лабораторных условиях прочностных показателей опытных образцов на основе известняков без вяжущего вещества, но содержащих гидрокарбонат кальция.

Для исследования и графического представления механизма карбонизации известкового теста была использована известная форма представления гетерофазного химического процесса [18].

Представим процесс искусственной карбонизации графически. На рис. 1 показан структурный элемент известкового теста до введения в систему углекислого газа и начала взаимодействия с ним. Известковое тесто представлено в виде двухфазной среды, каждая из фаз, как принято в механике насыщенных пористых сред, считается равномерно распределенной по объему. С момента подачи углекислого газа начинается процесс

карбонизации. Процесс образования вторичного карбоната кальция в результате искусственной карбонизации известкового теста условно можно разделить на три этапа (рис. 2).

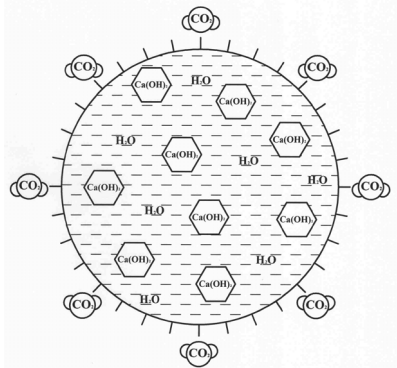


Рис. 1. Структурный элемент известкового теста до взаимодействия с углекислым газом

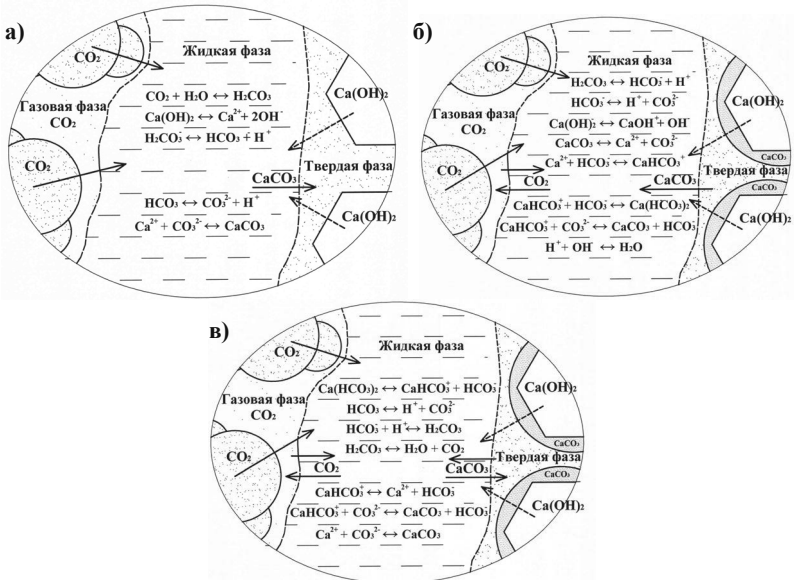


Рис. 2. Механизм образования вторичного карбоната кальция в системе « $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$ »: а) стадия образования  $\text{CaCO}_3$ ; б) стадия растворения  $\text{CaCO}_3$  и образование в системе  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ; в) стадия превращения  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  в  $\text{CaCO}_3$

На первом этапе (см. рис. 2 а) в результате диссоциации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и уголекислой кислоты образуется карбонат кальция, который образуется на поверхности контакта жидкой и твердой фаз, и осажается в виде карбонатного слоя на поверхности зерен извести. При наличии в системе  $\text{CO}_2$  новообразованный  $\text{CaCO}_3$  растворяется и переходит в гидрокарбонат кальция (см. рис. 2 б). В присутствии в растворе жидкой фазы ионов  $\text{CaOH}^+$  и гидрокарбоната кальция, который диссоциирует на  $\text{CaHCO}_3^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ ; известь переходит в карбонат кальция по уравнению (1), который, в свою очередь, уплотняет карбонизированный слой на поверхности зерен  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Из-за блокирования зерен извести слоем карбоната кальция эта реакция протекает в малых количествах и, как было сказано, с увеличением содержания  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  практически прекращается.

Дальнейшее образование  $\text{CaCO}_3$  происходит в жидкой фазе из гидрокарбоната кальция при взаимодействии  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и  $\text{H}_2\text{CO}_3$ . Превращение гидрокарбоната кальция в карбонат является типичным представителем гомогенного гетерофазного процесса [20]. Механизм превращения гидрокарбоната в карбонат из водного раствора представлен следующим образом (см. рис. 2 в). Зонай нарушения состояния динамического равновесия системы обратимых химических реакций в растворе за счет необратимой массопередачи  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую является зона вблизи от поверхности контакта жидкой и все время обновляемой газовой фазы. Это и есть зона протекания рассматриваемого химического превращения, лимитирующей стадией которого является массопередача реакционного  $\text{CO}_2$  из жидкой фазы в газовую.

Стадия образования карбоната кальция, обусловленная массопередачей  $\text{CaCO}_3$  из жидкой фазы в твердую фазу, оказывает определенное воздействие на скорость процесса в целом, но лимитирующей стадией превращения гидрокарбоната кальция в карбонат она не является [18]. Таким образом, образование карбоната кальция в системе является не причиной превращения гидрокарбоната кальция в карбонат, а его следствием.

Установление влияния гидрокарбоната кальция на прочность материала проводилось на образцах-цилиндрах  $\text{Ø}$  30 мм, изготовленных методом полусухого прессования. Для изготовления опытных образцов использовали молотый мраморовидный известняк ОАО карьер «Мраморный» с. Мраморное (Симферопольского р-на, АРК). Удельная поверхность известняка составляла около  $3000 \text{ см}^2/\text{г}$ . Усилие давления прессования и водосодержание смеси подбирали таким образом, чтобы получить образцы, обладающие достаточной прочностью для работы с ними (чтобы не крошились при переноске). Удельное давление прессования составляло 30 МПа, водосодержание сырьевой смеси варьировали в пределах 5 – 15 % мас. После формования образцы устанавливались в карбонизационную камеру [19], в которую подавали 100 % уголекислый газ. После обработки уголекислым газом (карбонизации) образцы подсушивались и испытывались на гидравлическом прессе для определения прочности на сжатие.

Для установления влияния  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  на прочностные свойства изделий на основе извести карбонизационного твердения была проведена серия

опытов на спрессованных образцах из мраморовидного известняка. Мраморовидный известняк почти на 92 % мас. состоит из  $\text{CaCO}_3$  (табл. 1). Согласно вышеизложенным теоретическим выкладкам, при обработке углекислым газом в жидкой фазе опытных образцов будет образовываться углекислая соль – гидрокарбонат кальция.  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  может существовать только в растворенном состоянии, а при удалении (испарении) жидкости откладывается на поверхности в виде  $\text{CaCO}_3$  [17, 18]. Таким образом, кристаллы  $\text{CaCO}_3$ , новообразованные из  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , должны откладываться на поверхности зерен мраморовидного известняка, увеличивая площадь контакта между зёрнами, и повышать, тем самым, прочность образцов.

Таблица 1

*Химический состав мраморовидного известняка, % мас.*

$\text{SiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{SO}_3$	п.п.п.
1,9	0,68	1,57	48,08	2,54	0,67	43,8

В табл. 2 и 3 приведены результаты лабораторных испытаний на прочность на сжатие опытных образцов из мраморовидного известняка, полученных прессованием при 30 МПа, в зависимости от формовочной влажности сырьевой смеси (водосодержания) и времени карбонизации.

Таблица 2

*Прочность на сжатие опытных образцов в зависимости от начального водосодержания формовочной смеси (время карбонизации 3 ч)*

№ п/п	Начальное водосодержание смеси, % мас.	Прочность на сжатие образцов, МПа		Прирост прочности после карбонизации, %
		некарбонизированных, $R_{сж}$	карбонизированных, $R_{сж}^k$	
1	5,0	3,44	5,38	56,4
2	7,5	3,37	5,24	55,5
3	10,0	3,25	5,00	53,6
4	12,5	3,15	4,19	33,0
5	15,0	2,88	2,93	1,6

Таблица 3

*Прочность на сжатие опытных образцов в зависимости от времени карбонизации (начальное водосодержание сырьевой смеси 10 % мас.)*

№ п/п	Время обработки углекислым газом, ч	Прочность на сжатие, МПа	Прирост прочности после карбонизации, %
1	Не карбонизированные	3,25	0
2	0,25	6,00	84,6
3	0,5	5,66	73,9
4	1,0	5,00	53,6
5	1,5	5,28	62,3
6	2,0	4,95	52,2
7	2,5	5,19	59,4
8	3,0	5,00	53,6

Графическое представление результатов табл. 2 и 3 представлено на рис. 3 и 4.

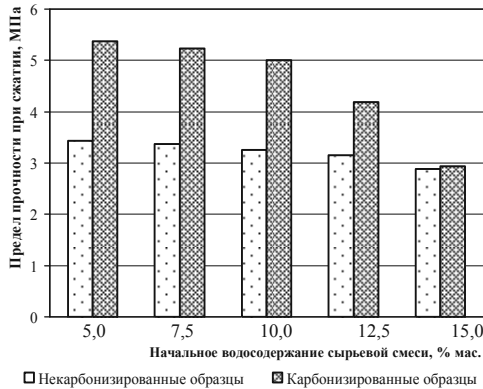


Рис. 3. Диаграмма изменения прочности на сжатие карбонизированных образцов в сравнении с некарбонизированными в зависимости от начального водосодержания формовочной смеси

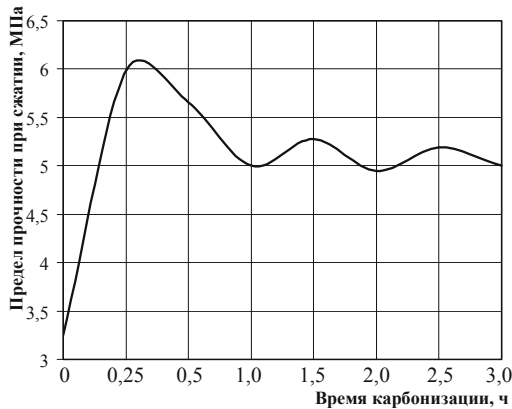


Рис. 4. Зависимость изменения прочности на сжатие опытных известняковых образцов от времени обработки их углекислым газом

Из представленных экспериментальных данных видно, что предел прочности при сжатии образцов из молотого мраморовидного известняка полусухого прессования, после обработки их в среде с повышенной концентрацией углекислого газа, увеличивается и зависит как от начальной формовочной влажности, так и от времени выдерживания в среде  $\text{CO}_2$ . С увеличением водосодержания формовочной смеси с 5 до 15 % мас. прочность

на сжатие образцов-цилиндров снижается. Так при 5 % мас. содержании воды прочность на сжатие составляет 5,38 МПа, что на 56,4 % выше прочности образцов-сырцов, а при водосодержании 15 % мас. предел прочности при сжатии составляет 2,93 МПа и превышает начальную прочность образцов всего на 1,6 %.

Интересными являются данные изменения прочности на сжатие опытных образцов во времени (см. табл. 3 и рис. 4). Изменение прочности на сжатие с течением времени носит скачкообразный характер и снижается с увеличением продолжительности обработки образцов углекислым газом: после карбонизации образцов в течение 0,25 ч прочность повышается на 84,6 %, а после 3,0 ч карбонизации превышение прочности в сравнении с прочностью образцов-сырцов составляет 53,6 %. Такой скачкообразный характер может быть объяснен тем, что в начальный период обработки известняка углекислым газом в системе «известняк – вода – углекислый газ» на поверхности частичек известняка образуется большое количество гидрокарбоната кальция, который покрывает всю поверхность зерен известняка и при переходе в карбонат кальция при нагревании склеивает зерна известняка карбонатным гелем. С увеличением времени воздействия углекислого газа новообразованный карбонат кальция растворяется и вместе с образующейся в результате химических реакции водой удаляется из системы.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют, что известняковый наполнитель в искусственно карбонизируемых составах является не инертной составляющей, а активным компонентом, участвующим в процессах твердения, структурообразования и формирования физико-механических свойств получаемого материала.

### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Байков А.А. Труды в области общей и физической химии. Разложение природных углекислых солей при нагревании / Байков А.А. Собрание трудов. – М. – Л: изд. и 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – II т. – С. 565 – 575.
2. Зацепин К.С. Известковые карбонизированные строительные материалы / Зацепин К.С. // Сборн. материалов Московского науч.-технич. совещания по жил.-гражд. строит., строит. материалам и проектно-изыскат. работам. Т. 2. – М: Московская правда, 1952. – С. 283 – 290.
3. Matsuda O. Experimental study of the manufacture of building materials by carbonation of slaked lime / Matsuda O., Yamada H. // Sekko to sekkai = Gypsum & Lime. – 1973. – № 125. – P. 8 – 17.
4. Aono T. Studies on the reactions between gas and solid, part II: absorption of CO<sub>2</sub> by CaO and Ca(OH)<sub>2</sub> / Aono T. // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1931. – № 6. – P. 319 – 324.
5. Михайлов Н.Н. Искусственная карбонизация как способ повышения активности доломитового вяжущего / Михайлов Н.Н., Кузнецов А.М. // Строительные материалы. – 1960. – № 9. – С. 28 – 30.
6. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building /

- N. Zalmanoff // *Rock Products*. – 1956. – August. – P. 182 – 186.
7. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / N. Zalmanoff // *Rock Products*. – 1956. – September. – P. 84 – 90.
  8. Гершберг О.А. Технология бетонных и железобетонных изделий / Гершберг О.А. – М.: Стройиздат, 1965. – 327 с.
  9. Алексеев С.Н. Кинетика карбонизации бетона / Алексеев С.Н., Розенталь Н.К. // *Бетон и железобетон*. – 1969. – № 4. – 22 – 24.
  10. Алексеев С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / Алексеев С.Н., Розенталь Н.К. – М.: Стройиздат, 1976. – 205 с.
  11. Воробьев А.А. Влияние карбонизации на физико-механические свойства автоклавного газобетона с тонкомолотыми карбонатными добавками / Воробьев А.А. // *Строительные материалы*. – 1971. – №2. – С. 32 – 33.
  12. Brouwer J.P. Mineral carbonation for CO<sub>2</sub> storage. [Электронный ресурс] / Brouwer J.P., Feron P.H.M. // *First International Conference on Accelerated Carbonation*. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.
  13. Cizer O. Carbonation reaction of lime hydrate and hydraulic binders at 20°C. [Электронный ресурс] / Cizer O., K. Van Balen, D. Van Gemert // *Forum italiano calce*. Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.
  14. Cizer O. Crystal morphology of precipitated calcite crystallized calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. [Электронный ресурс] / Cizer O., K. Van Balen, D. Van Gemert // *Forum italiano calce*. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.
  15. Cultrone G. Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural / Cultrone G., Sebastián E., Ortega Huertas M. // *Cement and Concrete Research Volume 16*. – 2005. – Issue 12. – P. 278 – 289.
  16. Любомирский Н.В. Химические принципы структурообразования известковых систем карбонизационного твердения / Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Акимов А.М. // *Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури*. – Одеса: Зовнішрекламсервіс. – 2009. – вип. № 33. – С. 257 – 262.
  17. Любомирский Н.В. Особенности карбонизации известковых вяжущих материалов / Любомирский Н.В. // *Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури*. – Макіївка: ДонНАБА. – 2010. – Вип..2010-5(85). – С. 121 – 126.
  18. Иванов А.М. Кинетические аспекты и химические процессы химической технологии / Иванов А.М. – Тула: КПИ, 1988. – 100 с.
  19. Любомирский Н.В. Автоматическая установка и методика изучения процесса карбонизации извести / [Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Локтионова Т.А., Носатов В.Г.] // *Строительство и техногенная безопасность*. – Симферополь: НАПКС. – 2007. – вып. 19-20. – С. 74 – 78.
  20. Эммануэль Н.М. Курс химической кинетики / Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. – М.: Высшая школа, 1984. – 463 с.