

УДК 666.9: 691.511: 691.316

МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ИСКУССТВЕННОГО КАМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ, ТВЕРДЕЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ CO_2

к.т.н., доц. Любомирский Н.В.

*Национальная академия природоохранного и курортного строительства,
г. Симферополь*

Из многих литературных источников известно [1 – 5], что единственной причинной медленного протекания процесса насыщения известкового теста углеродом в атмосфере, является тот факт, что концентрация CO_2 в воздухе низкая. Вполне законно можно считать, что концентрация углекислого газа оказывает значительное влияние на процесс образования кристаллической фазы, которая обуславливает основные свойства материалов на основе гашеной извести, твердеющих в среде повышенных концентраций CO_2 .

Для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений была проведена серия опытов по установлению влияния концентрации CO_2 на формирование структуры и основных свойств карбонизированного материала, а также морфологию кристаллов новообразованного карбоната кальция, для чего была изготовлена партия опытных образцов-цилиндров диаметром и высотой 30 мм, изготовленных из известкового теста с различным начальным водосодержанием ($W_n = 5 - 25$ % мас.) при давлении прессования 7,5 МПа. Изменение прочности при сжатии карбонизированных образцов от концентрации CO_2 и W_n представлены на рис. 1.

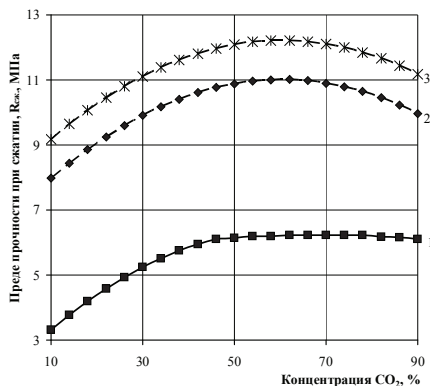


Рис. 1. Изменение прочности при сжатии карбонизированных известковых образцов в зависимости от концентрации CO_2 и начального водосодержания сырьевой смеси, % мас.: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 25

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации углекислого газа с 10 до 60 % прочность на сжатие карбонизированных образцов растет, а при концентрации CO_2 свыше 60 % и больше – снижается и зависит от начального

водосодержания известкового теста. Такой характер зависимости прочности от концентрации CO_2 может быть объяснен агрессивным воздействием растворенного в воде углекислого газа. С увеличением концентрации углекислого газа в системе образуется избыток угольной кислоты в порах материала, которая растворяет новообразованные кристаллы карбоната кальция, в результате чего в системе возникает гидрокарбонат кальция. В процессе агрессивного воздействия избыточного количества угольной кислоты, растворению будут подвергаться более мелкие кристаллы карбоната кальция, что неизменно будет приводить к снижению прочности материала. Снижение прочности будет обуславливаться разрушением кристаллизационных мостиков, образующихся в местах контакта кристаллов карбоната кальция.

Необходимо отметить, что именно избыток растворенного CO_2 , т.е. угольной кислоты, является агрессивным агентом. Так, например, у образцов известкового теста водосодержанием 5 % мас. (см. рис. 1, кривая 1) при увеличении концентрации CO_2 свыше 60 % прочность на сжатие не изменяется из-за недостатка воды системе за счет испарения ее, а в отсутствии воды процесс карбонизации останавливается.

Изучение структуры образцов, карбонизированных в среде 50 % концентрации CO_2 , с помощью электронной микроскопии показало, что наружный слой толщиной до 5 мм представлен ромбоэдрическими кристаллами кальцита 2–4 мкм неправильной формы и скаленоэдрами размером 1–3 мкм (рис. 2, а). В структуре преобладают ромбоэдрические кристаллы кальцита, между которыми расположены скаленоэдры меньшего размера. На глубине 10 мм в образце в материал состоит из мелких скаленоэдрических кристаллов кальцита размером 1–2 мкм (рис. 2, б).

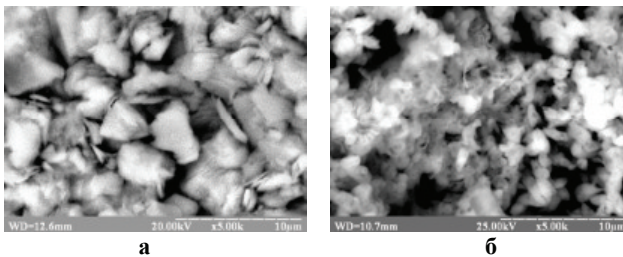
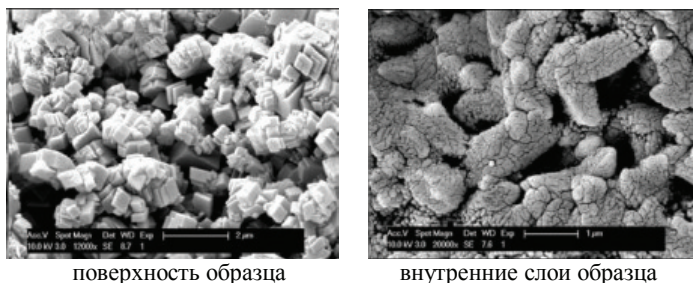


Рис. 2. Структура материала наружного (а) и внутреннего (б) карбонизированных слоев образцов, карбонизированных при 50 % концентрации CO_2 ($W_n = 15$ % мас., время карбонизации 18000 с) $\times 5000$

В нижних слоях материала карбонизированных образцов наряду с скаленоэдрическими кристаллами кальцита наблюдаются зоны, в которых, вероятней всего, произошло растворение ранее образованной кристаллической фазы карбоната кальция (см. рис. 2, б), что, возможно, и является причиной началом снижения прочности образцов.

Поскольку установлено, что агрессивное влияние угольной кислоты проявляется только через растворение CO_2 в воде, то и обнаружить следы ее влияния можно в системах с большим количеством воды и высоких концентраций углекислого газа. В связи с этим, были проведены более детальные исследования морфологии новообразованных кристаллов кальцита при воздействии на них угольной кислоты при карбонизации образцов известкового теста водосодержанием 45 % мас. в среде 100 и 20 % концентрации CO_2 в течение 24 ч. Морфология кристаллов исследовалась на сколах карбонизированных образцов на различной глубине с использованием снимков, полученных бельгийскими учеными с помощью сканирующего электронного микроскопа Philips XL 30S FEG [6].

На рис. 3 и 4 представлены изменения морфологии кристаллов кальцита на различной глубине сечения образцов, карбонизированных при различных концентрациях CO_2 , из которых видно, что кристаллы кальцита, осаждающиеся на поверхности извести у всех образцов, в зависимости от концентрации CO_2 образуются в виде ромбоздров и в зависимости от глубины слоя и концентрации CO_2 видоизменяют свою морфологию и размеры.



поверхность образца

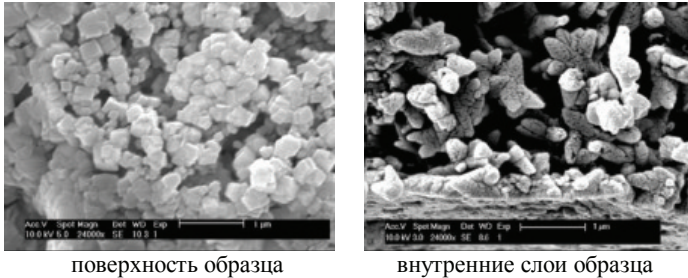
внутренние слои образца

Рис. 3. Изменение морфологии кристаллов кальцита при карбонизации известкового теста в среде 100 % концентрации CO_2

Ромбоэдрические кристаллы кальцита на поверхности известковых образцов, карбонизированных в среде 100 % CO_2 (см. рис. 3), формируют наружный слой образца толщиной около 30 мкм, состоящий из верхнего слоя из кристаллов с острыми углами размером 1 – 1,5 мкм толщиной 8 – 10 мкм, и нижнего слоя толщиной 20 мкм из кристаллов субмикроскопической величины размером менее 1 мкм. За этим слоев наблюдается переходная зона, где наряду субмикроскопическими кристаллами ромбоэдрической формы образуются субмикроскопические кристаллы кальцита скаленоэдрической формы, вслед за которым на глубине около 200 мкм возникают скаленоэдрические кристаллы кальцита с потрескавшейся поверхностью. Сетка трещин на поверхности кристаллов кальцита является результатом растворения угольной кислотой кристаллов CaCO_3 .

В случае карбонизации известкового теста в среде с 20 % концентрацией CO_2 (см. рис. 4) в поверхностном слое образцов образуются кристаллы ромбоэдрической формы субмикрометрического размера (< 1 мкм), т.е.

меньше, чем у образцов, карбонизированных в среде 100 % CO₂. В нижних слоях морфология кристаллов кальцита аналогична морфологии, которая наблюдалась у образцов, карбонизированных при 100 % углекислого газа. На глубине 200 мкм от поверхности материал образца состоит из кристаллов кальцита скаленоэдрической формы с потрескавшейся поверхностью и распавшимися до нанометрических размеров ромбоэдров. Ниже следует слой, состоящий из кристаллов кальцита с растрескавшейся и изъеденной действием угольной кислоты поверхностью.



поверхность образца

внутренние слои образца

Рис. 4. Изменение морфологии кристаллов кальцита при карбонизации известкового теста в среде 20 % концентрации CO₂

Представленные электронно-микроскопические исследования показывают, что в начальной стадии карбонизации образуются кристаллы кальцита скаленоэдрической формы, что указывает на нестехиометрические условия существования ионов Ca²⁺ концентрация которых выше, чем ионов CO₃²⁻ [7, 8]. Затем под воздействием высоких концентраций CO₂ в поровой среде известкового теста увеличивается концентрация ионов CO₃²⁻, что вызывает преобразование кристаллов кальцита в ромбоэдрическую форму. Увеличение концентрации ионов CO₃²⁻ при избытке в поровом пространстве образцов CO₂ должно снижать показатель pH водного раствора, что и подтверждается опытными данными при исследовании наружного и внутреннего слоев карбонизируемых известковых образцов (табл. 1).

Таблица 1

Активность ионов водорода pH в карбонизированных в течение 18000 с образцах в наружном толщиной до 5 мм и внутренних слоях в зависимости от концентрации CO₂ и начального водосодержания смеси

Концентрация CO ₂ , %	Начальное водосодержание смеси, %					
	5		15		25	
	до 5 мм	центр	до 5 мм	центр	до 5 мм	центр
50	12,5	12,4	12,3	12,0	9,3	9,6
90	12,2	12,2	11,1	11,2	8,5	8,6

Из табл. 1 видно, что показатель pH снижается с повышением концентрации CO₂ и количества воды в известковом тесте. Это подтверждает

предположение, что углекислый газ не является агрессивным агентом по отношению к карбонатным новообразованиям, а процессы перехода скаленоэдрической структуры карбонизированного материала в ромбоэдрическую протекают только через растворение CO_2 с образованием угольной кислоты.

На основании полученных данных, механизм осаждения кристаллов карбоната кальция в условиях высоких концентраций CO_2 представляется следующим образом. Избыток CO_2 растворяется в поровой воде, снижает pH раствора и приводит к растворению осажденных скаленоэдрических кристаллов кальцита и коррозии поверхности кристаллов. В результате растворения раствор пересыщается ионами CO_3^{2-} и в результате происходит осаждение ромбоэдрических кристаллов карбоната кальция наноразмеров, которые затем в условиях избытка CO_3^{2-} и высоких концентраций CO_2 постепенно увеличиваются в размере, что и наблюдалось на поверхности образцов (см. рис. 3 и 4). При этом углекислый газ практически не поглощается образцом, но среда с его повышенной концентрацией является необходимым условием для поддержания пересыщения раствора ионами CO_3^{2-} и формирования стабильной и прочной структуры материала из ромбоэдрических кристаллов кальцита.

В табл. 2 представлены опытные данные прочности на сжатие ($R_{сж.}$), водостойкости (K_p) и водопоглощения по массе (W_m) карбонизированных образцов в зависимости от концентрации углекислотной среды и начального водосодержания известкового теста.

Таблица 2

Физико-механические характеристики карбонизированных образцов, полученных при давлении прессования 7,5 МПа, в зависимости от концентрации CO_2 и W_n смеси, карбонизированных в течение 18000 с

Концентрация CO_2 , %	Начальное водосодержание смеси, % мас.								
	5			15			25		
	$R_{сж.}$, МПа	W_m , %	K_p	$R_{сж.}$, МПа	W_m , %	K_p	$R_{сж.}$, МПа	W_m , %	K_p
10	3,3	49,4	0,88	8,0	41,4	0,76	9,2	41,1	0,4
30	5,2	48,1	0,9	9,9	40,1	0,87	11,1	39,8	0,59
50	6,1	47,6	0,9	10,9	39,6	0,92	12,1	39,3	0,73
70	6,2	47,6	0,88	10,9	40,1	0,92	12,1	39,8	0,82
90	6,1	48,1	0,85	10,0	41,4	0,86	11,2	41,1	0,77

Данные табл. 2 свидетельствуют, что с увеличением концентрации CO_2 в камере карбонизации до 50 % увеличиваются значения прочности и водостойкости опытных образцов, а также снижается водопоглощение. Увеличение концентрации CO_2 свыше 70 % ухудшает свойства карбонизированного материала с увеличенным начальным содержанием воды (15 и 25 % мас.), что связано с началом перекристаллизации структуры материала, т.е., растворением (коррозией) скаленоэдрических кристаллов при наличии в системе достаточного количества жидкой фазы. Необходимо отметить высокую водостойкость известковых образцов карбонизационного

твердения, показатель которой в большой степени зависит от начального водосодержания известкового теста. Соотнося показатели водопоглощения с водостойкостью можно заключить, что снижение K_p при $W_H = 25\%$ мас. связано с структурными изменениями материала и описанными выше дефектами новообразованных кристаллов $CaCO_3$.

Проведенные исследования доказывают возможность получения прочного и водостойкого материала на основе извести, карбонизационное твердение которого осуществляется в среде повышенной концентрации CO_2 . Оптимальной концентрацией углекислого газа можно считать 25–40%. При концентрациях ниже 25% снижается скорость реакции карбонизации, а увеличение концентрации углекислого газа свыше 40–50% ухудшает свойства карбонизированного материала из-за агрессивного воздействия избыточного количества угольной кислоты. Определяющим фактором карбонизационного твердения известкового вяжущего является водосодержание. Комбинируя начальными факторами концентрации углекислотной газовой среды и водосодержанием системы можно управлять процессами структурообразования и свойствами искусственных каменных материалов на основе извести карбонизационного типа твердения.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Зацепин К.С. Известковые карбонизированные строительные материалы / Зацепин К.С. // Сб. мат-лов Моск. науч.-техн. совещ. по жилищно-гражд. стр-ву, строит. мат-лам и проектно-изыск. раб. Том II. – М.: Московская правда, 1952. – С. 283–290.
2. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / Zalmanoff N. // Rock Products. – 1956. – August. – P. 182–186; September. – P. 84–90.
3. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Осин Б.В. – М.: Промстройиздат, 1954. – 384 с.
4. Бойтон Р.С. Химия и технология извести. Сокращенный перевод с английского / Бойтон Р.С. – М.: Изд-во по строительству и архитектуре, 1972. – 239 с.
5. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с.
6. Cizer O. Carbonation reaction kinetics of lime binders measured using XRD [Электронный ресурс] / Cizer O., Van Balen K., Van Gemert D. // Forum italiano calce. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.
7. Particle morphology of calcium carbonate precipitated by gas-liquid reaction in a Couette-Taylor reactor / [Jung W.M., Kang S.H., Kim W.S., Choi C.K.] // Chemical Engineering Science. – 2000. – # 55. – P. 733–747.
8. Rhombohedral-scalenohedral calcite transition produced by adjusting the solution electrical conductivity in the system $Ca(OH)_2-CO_2-H_2O$ / [Garcia Carmona J., Gomez Morales J., Rodriguez Clemente R.] // J. Colloid and Interface Science. – 2003. – # 261. – P. 434–440.