

7. Трушиньш Я.К. Методические рекомендации по преобразованию жилой застройки старых жилых районов в городах Крыма с применением метода «Фламинго». – Симферополь: 1975.

8. Жербин М.М. Применение стальных конструкций при надстройке существующих жилых зданий до любого количества этажей // Сб. трудов Международной конференции «Металлостроительство 96» т.2. - Донецк – Макеевка, 1996. – 131 с.

9. Митасов В.М. Опыт реконструкции городского многоэтажного жилья без отселения жильцов. // Архитектура и строительство Сибири. – 2002. - №1-2(3-4).

10. Я.К. Трушиньш, Л. М. Овечкина «Разработка предложений по возведению надстроек методом «Фламинго» в монолитных железобетонных конструкциях», С., 1975 г.

11. Руководство пользователя ПК «Лира-Windows», Т1-6, НИИАСС, Киев, 2002 г.

12. СНиП.П-7-81* «Строительство в сейсмических районах», М., 1982 г. (изм. 1991 г.)

13. СНиП П-23-81* «Стальные конструкции», изд. 1990 г.

14. СНиП 2.02.01 – 83 «Основания зданий и сооружений», М., 1985 г.

15. СНиП 2.02.03-85 «Свайные фундаменты», 1985 г.

16. СНиП 2.03.01-84* «Бетонные и железобетонные конструкции», изд. 1989 г.

17. СНиП 2.07.01-83 «Градостроительство. Планировка и застройка городских и сельских поселений», 1989 г.

УДК 000.000

ИСКУССТВЕННАЯ КАРБОНИЗАЦИЯ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ

Карпова В.С., Шуляк Е.Ю., Научный руководитель Любомирский Н.В., к.т.н., доцент
Национальная академия природоохранного и курортного строительства

В соответствии с «Киотским протоколом к рамочной Конвенции Организации объединенных наций об изменении климата» антропогенные выбросы парниковых газов в эквиваленте диоксида углерода в период с 2008 по 2012 год не должны превышать уровня таких выбросов 1990 г. [9, 10]. Источниками наибольших выбросов CO₂ в строительной индустрии являются производства строительных материалов и изделий, связанные с высокотемпературными технологическими переделами: получение цемента – основного материала для получения искусственного строительного камня, обжиг керамических изделий и т.д. Снижение расхода энергоемких материалов и переход на менее энергоемкие материалы и технологии может значительно уменьшить загрязнение атмосферы углекислым газом [29].

Для решения глобальных экологических проблем, ресурсосбережения, а также получения качественной строительной продукции на современном этапе не достаточно оптимизировать традиционные процессы структурообразования материалов, необходимо разрабатывать новые направления и принципы получения бесцементных искусственных строительных изделий и материалов, которые позволят снизить поступление загрязнений в окружающую среду и обеспечат создание биопозитивных (экологических) зданий и сооружений [9, 29].

В такой постановке перспективным является изучение вопросов формирования искусственного известкового камня на основе альтернативных подходов к организации процессов твердения кальциевой извести – карбонизации изделий в среде углекислого газа. Реализация этой идеи позволит на 2/3 утилизировать выделяющийся при обжиге углекислый газ, используя его в качестве основного сырьевого компонента, и получить стеновой материал, который с точки зрения экологичности, не имеет себе равных среди производственных товаров и превосходит любое дерево.

Карбонизацию извести всегда считали вторичным процессом твердения известковых растворов [7, 18, 22, 24, 25, 28, 32, 33]. При взаимодействии с окружающей средой в естественных воздушных условиях процесс карбонизации известковых растворов протекает весьма медленно и исчисляется десятилетиями. В результате получается довольно прочный

и водостойкий каменный материал. Медленное протекание процесса насыщения известкового теста углекислым газом в атмосфере связано с низкой концентрацией CO_2 в воздухе и образованием блокирующей пленки карбоната кальция на поверхности частиц извести.

Имеющиеся научные и практические данные о твердении известкового теста в среде углекислого газа [4, 8, 11, 12, 17, 23, 32] позволяют предположить о возможности получения искусственного каменного материала для ведения строительных и ремонтных работ в результате интенсификации процесса твердения изделий на основе извести путем его искусственной карбонизации.

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

Целью настоящей работы является установления закономерностей влияния технологических факторов на процесс искусственной карбонизации известкового теста.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

- исследовано влияние технологических факторов на скорость карбонизации известкового теста;
- изучена кинетика карбонизации извести;
- исследовано изменение толщины карбонизированного слоя в процессе карбонизации известкового теста и содержание вторичного карбоната кальция в карбонизированных образцах.

Апробация результатов НИРС. Основные результаты работы и материалы исследований освещались и обсуждались на научно-практической конференции сотрудников НАПКС (г. Симферополь, 2009 г.).

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ РАЗРАБОТКИ И ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ КАРБОНИЗАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ

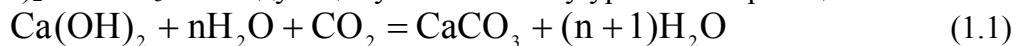
1.1. ВЛИЯНИЕ КАРБОНИЗАЦИИ НА ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ

Обработка известковых систем углекислым газом оказывает существенное влияние на процесс твердения изделий при обычной температуре и давлении и открывает новые перспективы получения строительных материалов на основе извести.

Карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ придавал большое значение Д.И. Менделеев [25], который указывал, что камни скрепляются известью вначале в слабой степени, но в дальнейшем благодаря образованию углекислой, кремнекислой и других солей кальция прочность известкового раствора постепенно повышается. Вопросы химизма и технологии получения вторичного карбоната кальция впервые были поставлены академиком А.А. Байковым в начале XX века [3, 4], предложившим способ производства невыветривающегося карбонизированного известково-песчаного кирпича из гидравлической извести.

В середине XX века искусственную карбонизацию извести изучали в СССР в Академии коммунального хозяйства (1938 – 1948 гг.) и в НИИстройнефти (1948 – 1950 гг.) [11]. Подобные работы проводились в США и Израиле в 50-х годах XX века [32, 33].

Согласно систематизации вяжущих веществ, предложенной М.М. Сычевым [28], известь относится к группе вяжущих, твердеющих на основе физических явлений, кристаллизация которых происходит вследствие испарения воды затворения. Причем известковое вяжущее твердеет по смешанному типу. Так, при твердении гашеной извести коагуляционное твердение перемежается с кристаллизацией $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вследствие испарения воды затворения. Позже в процессе твердения принимают участие и карбонизация – превращение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 по следующему химическому уравнению реакции:



При исследовании механизма естественной карбонизации извести было установлено, что реакция проходит неравномерно, периодически [19]. Явление периодичности

карбонизации в направлении от поверхности вглубь образца было объяснено различной скоростью испарения влаги в разных слоях материала.

Карбонизация гашеной извести является гетерогенной реакцией, в которой твердая, жидкая и газообразная составляющие участвуют вместе. Следуя ионной природе процесса, главная реакция образования твердого осадка CaCO_3 будет происходить в жидкой составляющей системы. Газ 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.

Микроскопические исследования, проведенные З.М. Ларионовой и Б.Н. Виноградовым [16] показали, что в свежешелушенных растворах на гашеной извести цементирующее вещество имеет малую плотность и представлено скрытокристаллической гидроокисью кальция, обладающей темно-серой облачной поляризацией. В ходе карбонизации идет последовательное замещение скрытокристаллической гидроокиси кальция агрегатами мелких (2 – 3 мкм) ярко поляризующих кристалликов кальцита, имеющих различную оптическую ориентировку. При ускоренной карбонизации изредка возникают округлые стяжения аморфного карбоната, за счет которого в дальнейшем кристаллизуется кальцит в форме радиально-лучистых агрегатов. При карбонизации в присутствии щелочных растворов возможно выделение призматических или толстотаблитчатых кристаллов ватерита, которые растут независимо друг от друга.

Несмотря на теоретическую очевидность процесса карбонизации извести с позиции уравнения химической реакции на практике исследователи сталкивались со множеством факторов, влияющих на протекание процесса и, без управления которыми невозможно добиться положительного конечного результата – получения вторичного карбоната кальция.

Изучая кинетику карбонизации извести Н.Н. Петин и М.И. Хигерович [25, 26] пришли к выводам, что: углекислота взаимодействует с известью энергичнее лишь при определенной влажности изделий, т.к. влага препятствует диффузии CO_2 ; быстрое начальное поглощение углекислоты заменяется затем замедленной реакцией с постоянной скоростью; для ускорения процесса карбонизации необходима некоторая подсушка изделий.

К.С. Зацепин, И.Н. Завьялов, З.Л. Борисова занимались изучением и внедрением искусственной карбонизации известково-песчаных смесей для производства строительных материалов [11, 24]. Были сделаны следующие общие выводы: процесс твердения извести можно ускорить искусственно, увеличивая концентрацию углекислоты в воздухе (используя отходящие газы при обжиге извести, сжигании топлива и т.п.), повышая концентрацию растворенной извести (введением добавок, повышающих ее растворимость) и расширяя границу раздела «раствор-газ» (доводя материал до оптимальной влажности).

1.2. РАЗВИТИЕ РЕСУРСО- И ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ ТЕХНОЛОГИЙ ПРОИЗВОДСТВА ИЗВЕСТКОВЫХ КАРБОНИЗИРОВАННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В последние десятилетия направления ресурсосбережения, экономии энергоносителей, рационального использования ископаемых, оборудования и др., стали приоритетными в области современных строительных материалов.

Опыты И.Н. Завьялова и З.Л. Борисовой показали, что увеличение концентрации углекислоты приводит к росту прочности в 5 – 6 раз, с начальной 1 – 2 МПа до 10 МПа. Влияние влажности оказалось наиболее значительным, т.к. варьирование влажности в узком интервале от 1 до 10 %, приводило к широкому диапазону прочности получаемого материала от 10 до 0,5 МПа соответственно. Повышение растворимости извести было достигнуто введением добавок-катализаторов – глюкозы, мелассы и др. Механизм действия мелассы заключается в следующем. Гидрат окиси кальция хорошо растворяется в водном растворе глюкозы, а углекислый газ обладает способностью разлагать получающийся при

растворении извести сахарат кальция, образуя карбонат кальция. Глюкоза в этом процессе восстанавливается.

В 1951 г. на Краснопресненском силикатном заводе в Москве было начато производство известково-карбонизированных пустотных камней [24]. Состав смеси принимался следующий: известь – 12 %, песок – 85 %, сырой гипс – 3 %, меласса – 0,1 % (от веса извести), вода 12 – 14 % от веса сухих материалов. Вначале камни просушивались в камере в течение 4 ч, а потом в камеру подавался в течение 18 – 22 ч очищенный печной газ с концентрацией углекислого газа 25 – 35 %. Было установлено, что большое влияние на прочность изготавливаемых камней оказывают тонкость помола негашеной извести и содержание в ней пережога. Также было отмечена зависимость скорости карбонизации от влажности изделий. Помимо этого для большей глубины прохождения карбонизации известково-песчаных изделий было рекомендовано соблюдать два условия: раствор должен быть неплотным, а размер изделий не очень большим. По этой технологии выпускали пустотелые блоки (вибропрессование) с пределом прочности при сжатии 5 – 7,5 МПа (кубиковая прочность 10–15 МПа), морозостойкостью 15 циклов, водопоглощением 8 – 10 %, коэффициентом размягчения 0,85 и облицовочные плиты (полусухое прессование при 10 МПа) с кубиковой прочностью 40 МПа, морозостойкостью 15 циклов. Причем, плиты обладали способностью принимать шлифовку и полировку.

Работы Н.Н. Михайлова, И.Н. Завьялова и др. [6, 8, 11, 13, 17] подтвердили, что кинетика и полнота карбонизации сильно зависят от влажности, т.к. при избытке воды происходит торможение реакции вплоть до ее прекращения.

Н.Н. Михайлов предложил использовать карбонизацию для повышения активности доломитового вяжущего [17]. Метод состоял в искусственной обработке углекислым газом образцов из порошка доломита (содержание окиси кальция 44,52 %, окиси магния 34,65 %), затворенного водой. Прочность образцов, изготовленных из раствора на чистом доломите, после 7 суток твердения на воздухе достигала 9,2 МПа, а после карбонизации 19,5 МПа. В растворе 1 : 3 с песком пластичной консистенции прочность образцов соответственно равнялась при естественном твердении 4,4 МПа, после карбонизации 27,8 МПа. Оптимальное количество воды затворения составило 40 – 50 %, т.к., по данным автора, оптимум воды на затворение при карбонизации гидрата окиси кальция находится в пределах 0,5 – 1 %, а для окиси магния 50 %. Расход углекислого газа для получения материала прочностью 20 – 30 МПа составил 0,247 – 0,347 кг на 1 кг порошка соответственно.

К.П. Архангельский [1] предложил для интенсификации процесса карбонизации изделий из смеси перлитового песка и извести, углекислый газ принудительно просасывать через изделие, находящееся в форме. Принудительный процесс осуществлялся путем нагнетания газов вентилятором с одной стороны изделия и отсоса их с другой. По данным автора, применение перлитового песка обеспечивало хорошую проницаемость для газа, что создавало благоприятные условия для карбонизации, длившейся в пределах 1 – 4 мин.

В институте ВНИИТЕПЛОИЗОЛЯЦИЯ [12, 21] был разработан способ твердения известково-песчаных изделий на основе доломитовой извести. Опыты проводились на доломитовой извести активностью ($\text{CaO}_{\text{акт}} + \text{MgO}_{\text{акт}}$) 74,38 %. Сущность метода состояла в двухстадийном твердении образцов, включающем предварительную карбонизацию углекислым газом величиной потока 0,15 – 0,2 л/см²·мин и последующую тепловлажностную обработку в течение 5 – 6 часов. Предварительная карбонизация осуществлялась динамическим (проточным) методом, благодаря которому поддерживалась высокая скорость превращения в карбонаты кальциевой части доломитовой извести. При этом прочность при сжатии образцов карбонизированных динамическим и статическим способами отличалась незначительно и в среднем составила 8 – 9 МПа после карбонизации и 15 – 20 МПа после предварительной карбонизации и пропаривания. Для устранения деформаций при тепловлажностной обработке сырьевую смесь перед формованием выдерживали в течение 15 – 20 мин.

Основываясь на способе производства карбонизированных изделий на основе гидравлических вяжущих, путем формования и карбонизации их под давлением [2], М.С. Кубраков и А.Ю. Каминскас предложили способ изготовления известково-песчаных изделий без тепловлажностной обработки. Данный способ включал формование изделий прессованием из массы, подготовленной на основе негашеной магнезиальной или доломитовой извести и песка, при давлении 20 МПа, карбонизацию отформованных изделий углекислым газом величиной потока $0,2 \text{ л/см}^2 \cdot \text{мин}$, их последующее твердение в рециркулирующем растворе NaOH в течение 16 ч при нормальных условиях и последующую сушку изделий при температуре до 100°C . Готовые изделия обладали прочностью 15 МПа, водопоглощение 12 %.

В 1950 г. лаборатория ячеистых материалов ЦНИПС исследовала возможность получения безавтоклавного карбонизированного пеносиликата на основе молотой негашеной извести [25]. Карбонизация осуществлялась в течение 15 ч отходящими газами известково-обжигательных печей. Предел прочности при сжатии готовых изделий 3 – 5 МПа. Испытания показали, что физико-механические свойства карбонизированного пеносиликата, такие как морозостойкость, водопоглощение, гигроскопичность и др., не отличаются от пеносиликата автоклавного. Также было определено, что ячеистая структура изделия позволяет сократить сроки карбонизации на 25 %, по сравнению с плотными изделиями. При этом прочность изделий увеличивалась в 1,2 – 1,3 раза.

А.М. Громов [20] предложил способ получения известково-песчаного безобжигового кирпича. Методика предусматривает получение массы измельчением песка, его химической активацией путем смешения с водным раствором соляной кислоты в количестве 3 – 10 % от массы песка, смешением его с негашеной известью - оксидом кальция в количестве 4 – 10 %, затем смешением с гашеной известью в количестве 6 – 12 %, карбонизацию формованных из массы изделий при атмосферном давлении и температуре 60 – 99°C с последующей сушкой при температуре не более 100°C . Получение изделий на основе кремнезема с известью заключается в том, что под действием температуры и воды - песок, известь и углекислый газ вступают в химическую реакцию с образованием хлоридов, силикатов и карбонатов кальция, которые создают матрицу и цементируют зерна песка, образуя прочную структуру материала. Измельчение частиц песка приводит к химической активации заполнителя, а обработка раствором соляной кислоты еще более усиливает химическую активность кремнезема за счет растворения примесных соединений и очищения поверхности песчинок от более мелких частиц. Эксплуатационные характеристики получаемого материала были следующими: плотность – $1950 - 2000 \text{ кг/м}^3$, прочность на сжатие – 15 – 20 МПа, водопоглощение – 10 – 11 %, морозостойкость – 25 циклов.

Технологию получения высококачественных карбонизированных строительных материалов на основе известкового теста в 50-х гг. предложил Н. Зальманов [32, 33]. Согласно представленным данным ему удалось получить рекарбонизацией в лабораторных условиях и на опытном заводе из известкового теста карбонат кальция, такой же прочный, как исходный известняковый камень. По его мнению, прочные изделия (до 70 МПа) можно получать очень быстро (в течении нескольких часов), не применяя процесс обработки в автоклаве. Однако использованию этой идеи для массового выпуска изделий в то время препятствовали низкие экономические показатели производства.

Экономические расчеты показывают [14], что в себестоимости известковой продукции затраты на топливо составляют до 50 %. Удельный расход теплоты на обжиг важен не только с точки зрения контроля себестоимости извести, но и с точки зрения защиты окружающей среды от выбросов CO_2 . Предполагается, что после 2008 г. в странах ЕС штраф за выброс в атмосферу 1 т CO_2 возрастет до 87 USD.

В процессе получения 1 т извести выделяется 1,2 т CO_2 2/3 которого образуется за счет разложения карбоната кальция и 1/3 является продуктом сжигания топлива. Переход на европейские стандарты и стремление Украины в Европейский Союз неизменно приведет

к соответствующим санкциям со стороны ЕС. Проблема снижения выбрасываемого в атмосферу CO_2 , может быть решена путем использования отходящих печных газов для осуществления искусственной карбонизации известковых изделий [11].

Таким образом, технология получения карбонизированных материалов на основе извести позволит замкнуть производственный цикл производства извести, сделав его безотходным и экологически безопасным, за счет утилизации, выделяемого при обжиге карбонатных пород, углекислого газа.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. ВЫБОР И ОБОСНОВАНИЕ ОБЪЕКТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследований использовали комовую карбонатную известь известь ООО «Стройкомплект» г. Симферополь. Она представляет собой продукт мягкого обжига плотной карбонатной породы крупностью до 5 – 10 мм. Известь характеризовалась следующими свойствами: активность – 68 %; время гашения – 120 с; температура гашения – 370 К.

Для изготовления опытных образцов известь гасили в пушонку. Продукт гашения с целью удаления примесей в виде «недожога» и непогасившихся зерен просеивали через сито с размером отверстий 1,25 мм, и высушивали при температуре 373 К до постоянной массы.

Результаты определения химического состава гашеной извести-пушенки (% мас.) представлены в табл. 2.1.

Таблица 2.1

SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	MnO	K_2O	Na_2O	P_2O_5	SO_3	CO_2	H_2O^-	H_2O^+	ппп	$\Sigma_{\text{окс}}$
2,07	1,21	0,39	< 0,05	71,2	0,59	0,02	0,16	0,08	0,05	0,15	3,73	–	20,33	24,06	99,98

Из табл. 2.1 видно, что исследуемая известь состоит на 86,76 % мас. из гидроксида кальция, в качестве примесей известь-пушонка содержит карбонат кальция около 8,5 % (в пересчете на CO_2) и прочих примесей 4,74 % мас.

2.2. МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для исследования влияния углекислого газа на известковое тесто был принят комплекс современных методов исследования известковых вяжущих, физико-химических, физико-механических свойств известковых карбонизированных и не карбонизированных образцов, а также статистические методы математического планирования эксперимента.

Исследование основных показателей негашеной извести (активность, время и температура гашения) производили по стандартным методикам согласно ДСТУ Б.В. 2.7-90-99 «Вапно будівельне. Технічні умови».

Опытные образцы-цилиндры диаметром 30 мм изготавливали на чистой извести-пушонке методом контактного формования в металлических пресс-формах при удельном давлении прессования 5, 7,5 и 10 МПа, влажность формовочной смеси составляла 15, 17,5 и 20 % мас. Высота отформованных образцов колебалась от 24 до 34 мм в зависимости от давления прессования и влажности формовочной смеси.

Карбонизацию исходных образцов осуществляли в специально разработанной установке с автоматическим управлением. Принципиальная схема установки показана на рис. 2.1.

Установка состоит из четырех основных узлов: герметичная карбонизационная камера, система регулирования давления и подачи CO_2 в карбонизационную камеру, электрическое устройство автоматического поддержания постоянной концентрации CO_2 в камере карбонизации и регистрации результатов, компьютер с программным обеспечением обработки получаемых результатов в процессе проведения опыта.

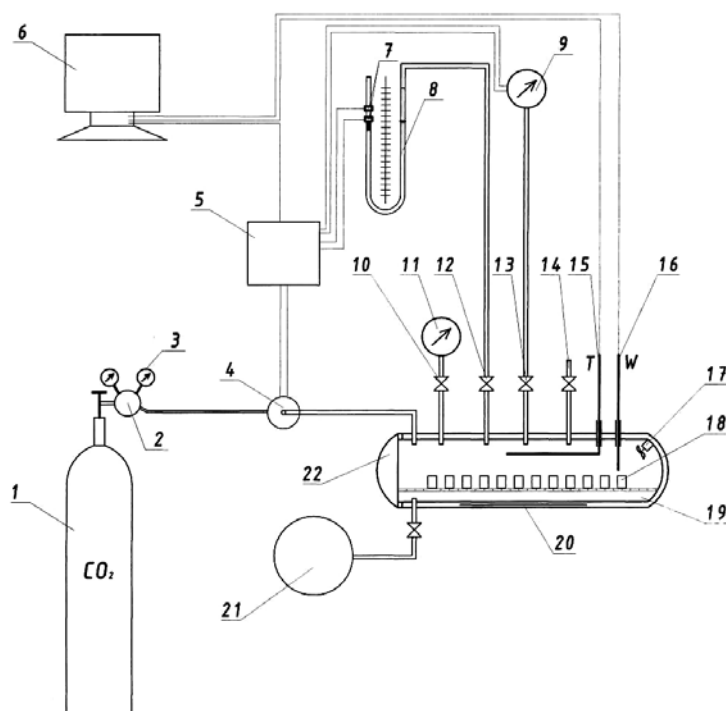


Рис. 2.1. Схема установки для изучения процесса карбонизации.

Карбонизацию образцов из известкового теста осуществляли с предварительным вакуумированием, без вакуумирования и при повышенных давлениях до 0,4 МПа. При карбонизации образцов на основе извести без предварительного вакуумирования воздух из карбонизационной камеры удаляли через верхнее отверстие камеры во время нагнетания в нее углекислого газа.

Известно [32, 33], что углекислый газ поглощается в ограниченных пределах на внешней поверхности известкового теста и, можно предположить, что карбонизация протекает с внутренним диффузионным ограничением в газовой фазе. Для расчета глубины карбонизации образцов на основе извести можно использовать формулу:

$$X = \frac{2D'\sigma\tau}{m_0}, \quad (2.1)$$

где D' – эффективный коэффициент диффузии CO_2 в образце, $\text{см}^2/\text{с}$;

σ – концентрация углекислого газа в окружающей среде образца, доли;

τ – время карбонизации, с;

m_0 – объем CO_2 (см^3), поглощаемый 1 см^3 известкового теста.

Таким образом, скорость карбонизации извести удобно определять по объему поглощенного образцом углекислого газа.

Объем поглощенного опытными образцами на основе извести CO_2 определяли с помощью компьютерной программы, управляющей работой автоматической установки карбонизации извести. Программа производит автоматический расчет количества подаваемого в камеру газа CO_2 во время каждого включения клапана. По результатам опыта программа строит кинетические кривые карбонизации опытных образцов в зависимости от количества поглощенного газа.

Из формулы (2.1) и при $m = m_0 X$, где m – объем углекислого газа, поглощенный образцом в расчете на 1 см^2 поверхности известкового образца при глубине карбонизации X , получаем выражение для расчета коэффициента диффузии углекислого газа в известковом тесте

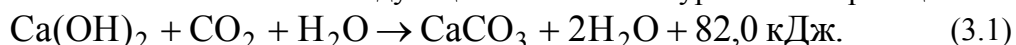
$$D' = \frac{mX}{2\sigma\tau}. \quad (2.2)$$

Толщину карбонизированного слоя, определяли нанесением спиртового раствора фенолфталеина на скол опытного образца после испытания его на прочность на сжатие. Области не карбонизированные или карбонизированные частично реагируют на фенолфталеин окрашиваясь в фиолетовый цвет.

Исследования фазового состава исследуемых систем проводили с помощью дериватографического анализа на дериватографе Q – 1500D. Количество поглощенного углекислого газа опытными образцами определяли на калциметре согласно ДСТУ Б.В. 2.7-90-99.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА ПРОЦЕСС ИСКУССТВЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ ИЗВЕСТКОВОГО ТЕСТА

Карбонизация извести описывается следующим химическим уравнением реакции:



Процесс карбонизации известкового теста, его интенсивность и конечные свойства, получаемого при этом карбонатного камня, зависят от множества технологических факторов: времени обработки углекислым газом, наличия влаги в системе, температуры окружающей среды, начальной структуры известкового теста, концентрации углекислого газа и т.д. Ранее проведенные исследования [3, 5, 6, 8, 11, 13, 17, 19, 32, 33] не устанавливают четких граничных условий осуществления искусственной карбонизации гидроксида кальция и получения на его основе камня с требуемыми свойствами.

3.1. СКОРОСТЬ КАРБОНИЗАЦИИ ИЗВЕСТКОВОГО ТЕСТА

Скорость карбонизации известкового теста исследовали с позиций химической кинетики, а также количественно по поглощенному опытными образцами углекислого газа и по изменению толщины карбонизированного слоя.

Исследования показали, что карбонизация известковых образцов начинается с момента подачи газа CO_2 в камеру карбонизации, при этом температура в камере поднимается до 345 К, а после завершения процесса в камере наблюдается обильное выделение воды образцами.

Количество поглощенного углекислого газа опытными образцами отслеживали с помощью автоматической установки карбонизации известкового теста. Масса известкового теста в камере была постоянной и составляла 600 г. Кривые поглощения CO_2 опытными образцами в зависимости от начальной температуры карбонизации и влажности образцов-цилиндров представлены на рис. 3.1.

Из рис. 3.1 видно, что кривые поглощения CO_2 имеют одинаковый характер. Количество поглощенного углекислого газа значительно зависит от влажности и начальной температуры карбонизации.

В целом процесс карбонизации известковых образцов можно разбить на два периода: первый период длится 4000 – 6000 с и характеризуется большой активностью поглощения CO_2 образцами; второй период характеризуется стабилизацией процесса, т.е. поглощение углекислого газа идет с постоянной скоростью. Большей начальной скоростью поглощения CO_2 отличаются образцы, карбонизация которых протекала при нормальной (295 К) и умеренной (303 К) температурах. На втором этапе карбонизации большей активностью поглощения углекислого газа отличаются образцы с повышенной влажностью (кривые 2, 3, 6). Карбонизация опытных образцов, формовочная влажность которых менее 17,5 % мас. после 8000 с практически останавливается.

Это явление можно объяснить следующим образом. Температура, выделяющаяся в камере при карбонизации известкового теста, высушивает образцы, в системе исчезает необходимый компонент для карбонизации Ca(OH)_2 – вода и процесс карбонизации останавливается. Известковые образцы, которые имеют большую влажность, подсыхают медленнее, сохраняя необходимую влагу в системе, и процесс карбонизации протекает еще некоторое время.

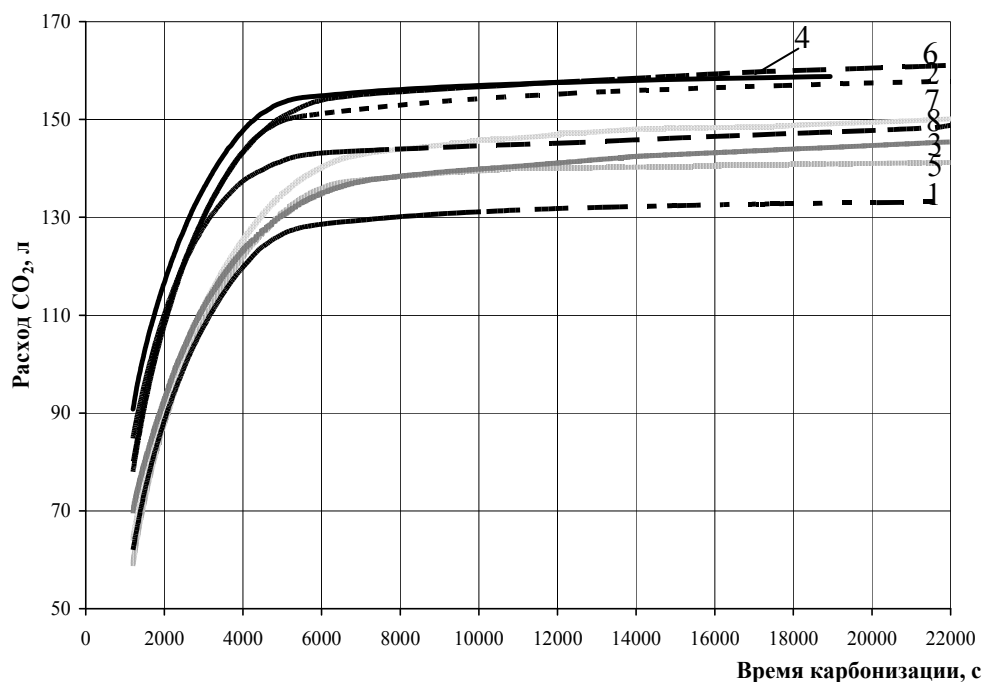


Рис. 3.1. Количество поглощения CO_2 известковыми образцами, полученных при давлении прессования 7,5 МПа, в зависимости от влажности известкового теста и начальной температуры карбонизации: 1, 2 и 3 – влажность 12,5, 17,5 и 22,5 %, температура 313 К; 4 и 5 – влажность 15 %, температура 303 и 323 К; 6 и 7 – влажность 20 %, температура 303 и 323 К; 8 – влажность 17,5 %, температура 295 К.

Приведенные экспериментальные данные свидетельствуют, что определяющим фактором карбонизации известкового теста является его влажность. Поддерживая постоянную влажность известковой системы, оптимальную в зависимости от других технологических условий, можно обеспечить постоянную достаточно большую скорость карбонизации известкового теста. Искусственное повышение температуры в камере карбонизации способствует быстрому высыханию известковых образцов и тем самым замедляет процесс карбонизации. Кроме того, с повышением температуры снижается растворимость гидроксида кальция [18, 33], который должен перед тем как включиться в сложный механизм реакции карбонизации одновременно с CO_2 пройти через предварительный процесс растворения.

3.2. Кинетика реакции карбонизации извести

Согласно положениям химической кинетики [15, 27] переход системы из одного состояния в другое осуществляется через промежуточное состояние системы – состояние активированного комплекса с более высоким энергетическим уровнем по сравнению с исходным и конечным состоянием системы, т.е. система должна обладать энергией активации. Поскольку химическая реакция карбонизации извести является гетерогенной, следовательно, скорость реакции определяется скоростью переноса исходных веществ к зоне реакции и конечных продуктов из этой зоны путем диффузии [15, 31].

Исходя из этого, основными кинетическими параметрами реакции карбонизации гидроксида кальция являются энергия активации E_a и эффективный коэффициент диффузии D углекислого газа в известковом тесте.

Скорость карбонизации извести определяли по объему поглощенного образцами углекислого газа (см. рис. 3.1). Графики скорости поглощения углекислого газа единицей объема известкового теста, построенные в логарифмических координатах времени, сводятся к прямым линиям (рис. 3.2).

Как видно из графиков на рис. 3.2 скорость поглощения углекислого газа известковыми образцами в значительной степени зависит от влажности известкового теста и начальной температуры карбонизации.

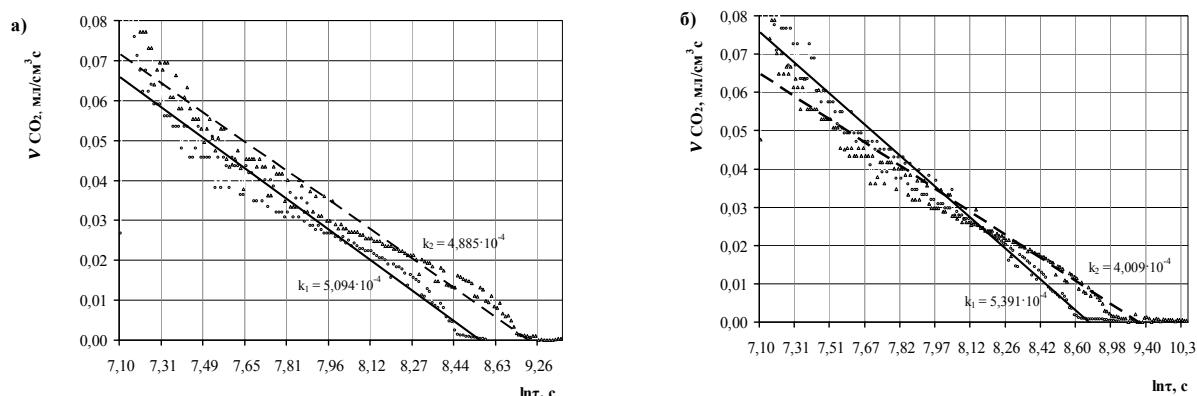


Рис. 3.2. Скорость поглощения углекислого газа образцами в зависимости от влажности известкового теста и температуры карбонизации: а) – влажность известкового теста 15 % мас.; б) – влажность известкового теста 20 % мас.;

— — — температура карбонизации 303 К;

- - - температура карбонизации 323 К.

При влажности известкового теста 15 % мас. с увеличением температуры карбонизации 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.

Угол наклона прямых к оси абсцисс свидетельствует о снижении скорости взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с CO_2 с постоянными значениями коэффициента (константы) скорости реакции карбонизации. По полученным значениям констант скорости реакции карбонизации известкового теста в соответствии с известным уравнением Аррениуса, можно определить величины энергии активации исследуемого процесса.

Для расчета энергии активации применили преобразованное уравнение Аррениуса, учитывающее изменение констант скорости реакции при двух различных температурах [15]:

$$E_a = \frac{4,576 T_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{k_2}{k_1}, \quad (3.2)$$

где E_a – энергия активации, $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$;

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 искусственной карбонизации известны в исследуемом температурном интервале составили: 21,47 и 16,65 $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ при влажности известкового теста, соответственно, 15 и 20 % мас.

Малые значения энергии активации свидетельствуют о большой реактивной способности известки вступать в химическое взаимодействие с CO_2 . С увеличением влажности известкового теста до 20 % значение энергии активации уменьшается. Изменяя влажность известкового теста, можно управлять процессом его карбонизации.

Определенные опытным путем толщина карбонизированного слоя и количество поглощенного газа CO_2 известковыми образцами позволили рассчитать эффективный

коэффициент диффузии углекислого газа в опытных образцах. Расчетные данные D приведены в табл. 3.1.

Коэффициент диффузии углекислого газа в известковом тесте наиболее высок в начальный период карбонизации, с течением времени он уменьшается. Наличие влажности в системе способствует увеличению эффективного коэффициента диффузии.

С увеличением температуры карбонизации коэффициент диффузии увеличивается, что может быть обусловлено увеличением концентрации дефектов. С увеличением температуры карбонизации при одинаковой влажности известкового теста значение коэффициента диффузии уменьшается. Это явление объясняется снижением влажности известковых образцов за счет их подсушивания.

Таблица 3.1

Коэффициент диффузии CO_2 в известковых образцах при их карбонизации						
№ п/п	Условия карбонизации опытных образцов		Коэффициент диффузии, D , $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, за время, с			
	Влажность известкового теста, % мас.	Температура карбонизации, 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	-

3.3. ИЗМЕНЕНИЕ ТОЛЩИНЫ КАРБЕНИЗИРОВАННОГО СЛОЯ В ПРОЦЕССЕ КАРБЕНИЗАЦИИ ИЗВЕСТКОВОГО ТЕСТА

Исследования показывают, что толщина и характер карбенизированного слоя зависит от времени карбенизации, влажности известкового теста, удельного формовочного давления прессования образцов, а также от условий карбенизации: температуры и давления.

При карбенизации в нормальных условиях, без дополнительных технологических приемов (вакуумирования, давления, повышенной температуры), глубина прохождения реакции определяется начальными параметрами получения образцов. Установлено, что толщина карбенизированного слоя возрастает с уменьшением давления прессования и уменьшением влажности формовочной смеси. Изменения толщины карбенизированного слоя, определенного на сколах опытных образцов-цилиндров в зависимости от давления прессования и влажности показаны на рис. 3.3 и 3.4.

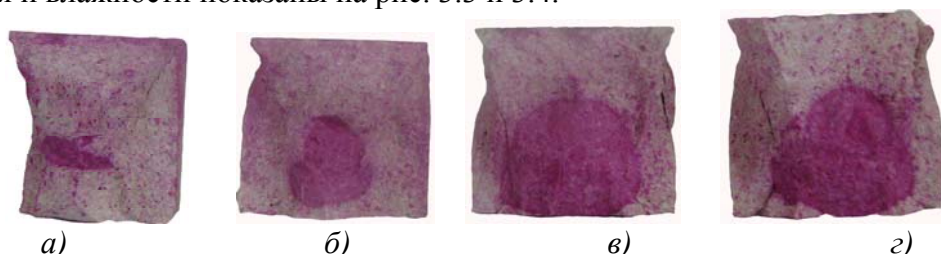


Рис. 3.3. Изменение толщины карбенизированного слоя известковых образцов, полученных при удельном давлении прессования 10 МПа и карбенизированных в течение 64800 с, в зависимости от влажности сырьевой смеси, % мас.: а) – 15,0; б) – 17,5; в) – 20,0; г) – 22,5.

Из рис. 3.3 и 3.4 видно, что процесс карбонизации начинается в поверхностном слое материала (карбонизированные участки не окрашены), направляясь постепенно внутрь образца. На образцах с различной начальной влажностью (см. рис. 3.3) наибольшая степень карбонизации наблюдается при влажности 15 % (окрашена только небольшая область в центре образца), с увеличением влажности карбонизированный слой уменьшается (при влажности 22,5 % и выше почти половина образца не закарбонизировалась).

Кроме влажности на толщину слоя вторичного карбоната кальция влияет удельное давление прессования или начальная плотность образцов (см. рис. 3.4). Более пористая структура материала позволяет глубже проникать углекислому газу вглубь образца (рис. 3.4, а). С повышением давления прессования структура уплотняется, что приводит к уменьшению карбонизированного слоя (рис. 3.4, б, в, г).

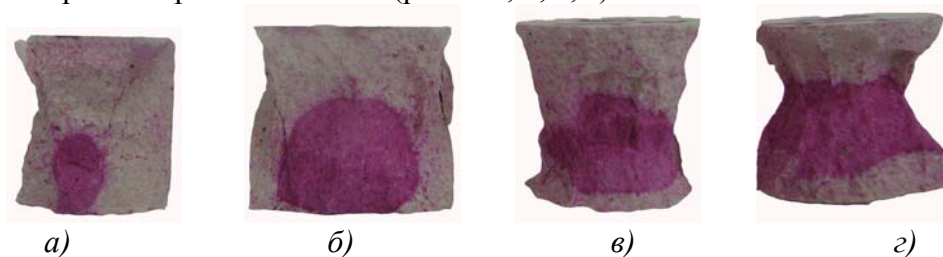


Рис. 3.4. Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов, полученных из известкового теста влажностью 20 % мас. и карбонизированных в течение 64800 с, в зависимости от удельного давления прессования, МПа: а) – 5; б) – 10; в) – 15; г) – 20.

Вакуумирование известковых образцов перед их карбонизацией значительно влияет на толщину карбонизированного слоя (рис. 3.5 и 3.6).

По характеру окрашивания известковых образцов после вакуумирования можно сделать вывод, что предварительное создание вакуума в камере карбонизации перед подачей CO_2 способствует более равномерному проникновению газа внутрь образцов. Из рис. 3.5 и 3.6 следует, что у образцов независимо от влажности и давления прессования отсутствует однородный карбонизированный слой, а неокрашенные участки равномерно распределены по объему образца, занимая меньшую площадь по сравнению с непрореагировавшей частью материала.

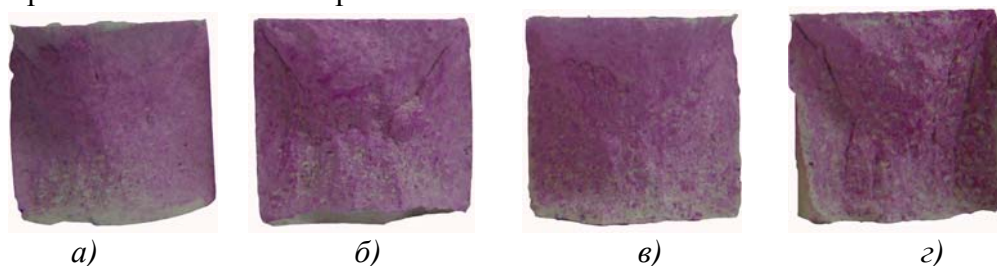


Рис. 3.5. Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов, полученных давлением прессования 10 МПа, карбонизированных в течение 21600 с предварительным вакуумированием, в зависимости от начальной влажности сырьевой смеси, % мас.: а), б), в), г) – то же, что на рисунке 3.3.

При карбонизации известковых образцов при повышенном давлении карбонизированный слой также как и у образцов, карбонизированных после вакуумирования, четко не определяется и распределен по всему объему образца-цилиндра (рис. 3.7 и 3.8).

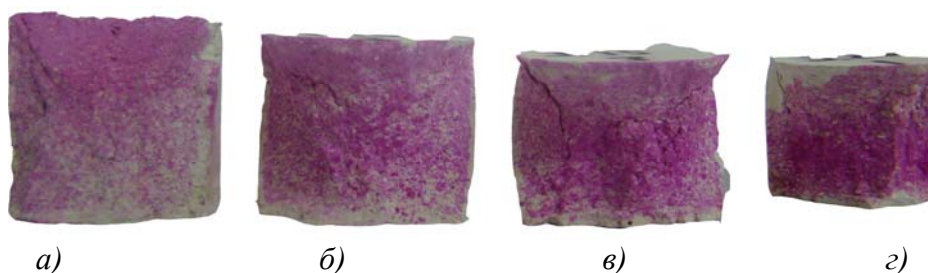


Рис. 3.6. Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов, полученных из известкового теста влажностью 20 % мас., карбонизированных в течение 21600 с с предварительным вакуумированием, в зависимости от удельного давления прессования, МПа: а), б), в), г) – то же, что на рис. 3.4.

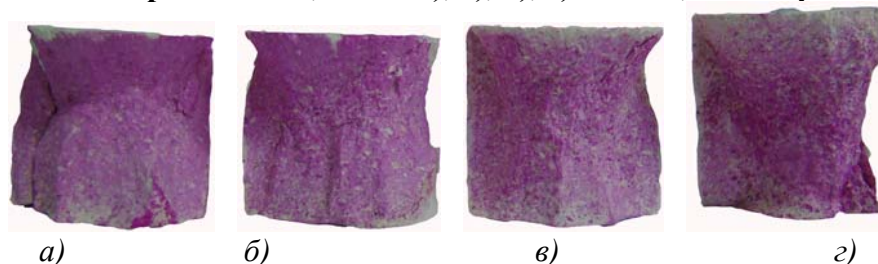


Рис. 3.7. Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов, полученных давлением прессования 10 МПа, карбонизированных в течение 21600 с под давлением 0,4 МПа, в зависимости от начальной влажности сырьевой смеси, % мас.: а), б), в), г) – то же, что на рис. 3.3.

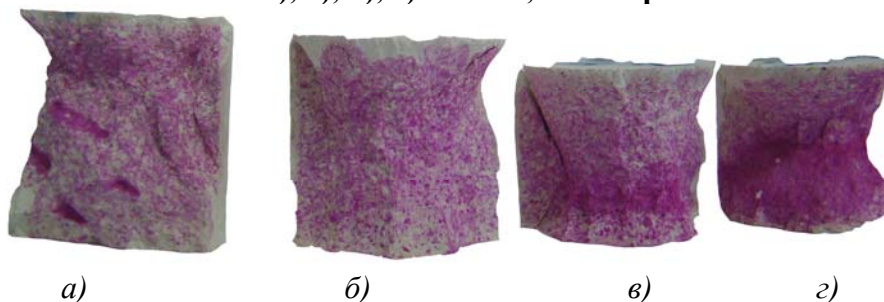


Рис. 3.8. Изменение толщины карбонизированного слоя опытных образцов, полученных из известкового теста влажностью 20 % мас., карбонизированных в течение 21600 с под давлением 0,4 МПа, в зависимости от удельного давления прессования, МПа: а), б), в), г) – то же, что на рис. 3.4.

Из рис. 3.5 – 3.8 видно, что наиболее карбонизированными являются образцы, полученные при меньших значениях удельного давления прессования, т.е. более пористая структура известкового теста увеличивает площадь реакции карбонизации, а созданное разрежение в образцах или избыточное давление углекислого газа снаружи образцов позволяет глубже проникать CO_2 во внутренний объем образцов и способствует более полной карбонизации их.

С повышением температуры карбонизация известковых образцов проходит неравномерно от поверхности к центру, а с повышением температуры до 338 К практически прекращается (рис. 3.9). Это связано с тем, что с повышением температуры образцы быстро высыхают.

Представленные экспериментальные данные изменения карбонизированного слоя свидетельствуют, что структура полученного путем искусственной карбонизации материала при обычных условиях, на поверхности состоит из кристаллов вторичного CaCO_3 – кальцита, а его внутренняя структура содержит в основном Ca(OH)_2 (см. рис. 3.3 и 3.4). При этом карбонизированный слой не отслаивается от не закарбонизировавшейся части образца. Этот факт позволяет предположить, что два разнородных слоя не просто примыкают друг к другу, а между ними существуют контакты прораствания.



Рис. 3.9. Изменение толщины карбонизированного слоя известковых образцов (влажность 17,5 % мас., удельное давление прессования 7,5 МПа), карбонизированных в течение 21600 с в зависимости от температуры карбонизации, К: а) – 313; б) – 338

Применение дополнительных технологических приемов, таких как предварительное вакуумирование и создание избыточного давления в камере карбонизации, способствуют более равномерному поглощению углекислого газа по всему объему образца. Карбонизированный слой у таких образцов отсутствует, а зерна вторичного карбоната распределены в массе гидроксида кальция. Повышение температуры в камере карбонизации приводит к снижению скорости поглощения углекислого газа, и, как следствие к снижению толщины карбонизированного слоя.

3.4. СОДЕРЖАНИЕ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И ВТОРИЧНОГО КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В КАРБЕНИЗИРОВАННЫХ ОБРАЗЦАХ

Количество углекислого газа, усваиваемого опытными образцами, определяли стандартным методом на кальциметре. Поскольку карбонизация известкового теста идет послойно, исследованию подвергали разные слои материала образцов-цилиндров. Исследовали слой, следующий за карбонизированной частью образца, на глубине от края не менее 5 мм, центральную часть образцов, а также определяли среднее количество углекислого газа в усредненной пробе целого образца. Опытные данные содержания CO_2 в представлены в табл. 3.2.

Таблица 3.2

Данные количественного содержания CO_2 в образцах, карбонизированных в течение различного времени

Условия получения		Содержание CO_2 , %, с течением времени карбонизации, с								
$P_{\text{уд}}$, МПа	W, %	3600			21600			64800		
		5 мм	центр	Среднее	5 мм	центр	Среднее	5 мм	центр	Среднее
5	15	23	28	25,5	29	29	29	29	30	29,5
	20	31	25	28	27	30	28,5	30	29	29,5
	25	27	12	19,5	30	28	29	30	29	29,5
10	15	31	7	19	30	29	29,5	30	30	30
	20	26	7	16,5	29	29	29	28	28	28
	25	26	10	18	29	28	28,5	29	28	28,5
20	15	28	7	17,5	30	29	29,5	29	28	28,5
	20	24	7	15,5	29	27	28	28	28	28
	25	27	7	17	25	18	21,5	26	27	26,5

Количественный анализ содержания углекислого газа в образцах-цилиндрах из известкового теста показывает, что в начальный период времени карбонизации количество связанного CO_2 определяется физико-механическими параметрами получения образцов, т.е. влажностью формовочной смеси и удельным давлением прессования.

Из табл. 3.2 следует, что после первого часа карбонизации процентное содержание углекислого газа выше в поверхностном слое образца, чем в центре, что соответствует

данным о толщине карбонизированного слоя. Исключение составляют лишь образцы, полученные при давлении 5 МПа, у которых содержание CO_2 в центре и на поверхности практически одинаковые. Этот факт можно объяснить малой плотностью и, следовательно, высокой пористостью образцов по сравнению с другими, полученными при более высоких давлениях. После 21600 с карбонизации содержание связанного CO_2 в объеме образцов выравнивается и разница между поверхностью и центром не превышает 1 – 2 %. В среднем в образцах содержится 28 – 30 % присоединенного CO_2 , причем после 64800 с карбонизации это количество не изменяется, т.е. процесс карбонизации заканчивается после 21600 с, что подтверждается данными о поглощении углекислого газа, представленными на рис. 3.1.

По опытным данным содержания CO_2 в опытных образцах определили количество вторичного карбоната кальция по формуле:

$$\text{CaCO}_3^{\text{втор.}} = \frac{\text{CO}_2 - \text{CO}_2^{\text{прим.}}}{44} \times 100, \% , \quad (3.3)$$

где CO_2 – содержание углекислого газа в пробе, %;

$\text{CO}_2^{\text{прим.}}$ – содержание CO_2 в исходной извести, % (см. табл. 2.1);

44 – доля углекислого газа в чистом карбонате кальция.

Расчетные данные содержания CaCO_3 представлены в табл. 3.3.

Таблица 3.3

Содержание вторичного карбоната кальция в опытных образцах

Условия получения		Содержание CaCO_3 , %, с течением времени карбонизации, с								
$P_{\text{уд.}}$ МПа	W, %	3600			21600			64800		
		5 мм	центр	Среднее	5 мм	центр	Среднее	5 мм	центр	Среднее
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
5	15	43,9	55,2	49,6	57,5	57,5	57,5	57,5	59,8	58,5
	20	62,0	48,4	55,2	53,0	59,8	56,4	59,8	57,5	58,5
	25	53,0	18,9	36,0	59,8	55,2	57,5	59,8	57,5	58,5
10	15	62,0	7,5	34,7	59,8	57,5	58,5	59,8	59,8	59,8
	20	50,7	7,5	29,1	57,5	57,5	57,5	55,2	55,2	55,2
	25	50,7	14,3	32,5	57,5	55,2	56,4	57,5	55,2	56,4
20	15	55,2	7,5	31,4	59,8	57,5	58,5	57,5	55,2	56,4
	20	46,1	7,5	26,8	57,5	53,0	55,3	55,2	55,2	55,2
	25	53,0	7,5	30,3	48,4	32,5	50,7	50,7	53,0	51,9

Данные табл. 3.3 свидетельствуют, что известковые образцы после 21600 с карбонизации на 55 – 60 % состоят из вторичного карбоната кальция. С увеличением времени обработки их углекислым газом содержание карбоната кальция увеличивается не значительно.

Влияние технологии карбонизации на содержание новообразованного карбоната кальция в опытных образцах исследовали с помощью дифференциально-термического анализа (рис. 3.10 и 3.11). Исследовались пробы образцов, карбонизация которых осуществлялась с созданием предварительного разряжения в камере, без вакуумирования и под давлением 0,4 МПа. Полученные данные представлены в табл. 3.4.

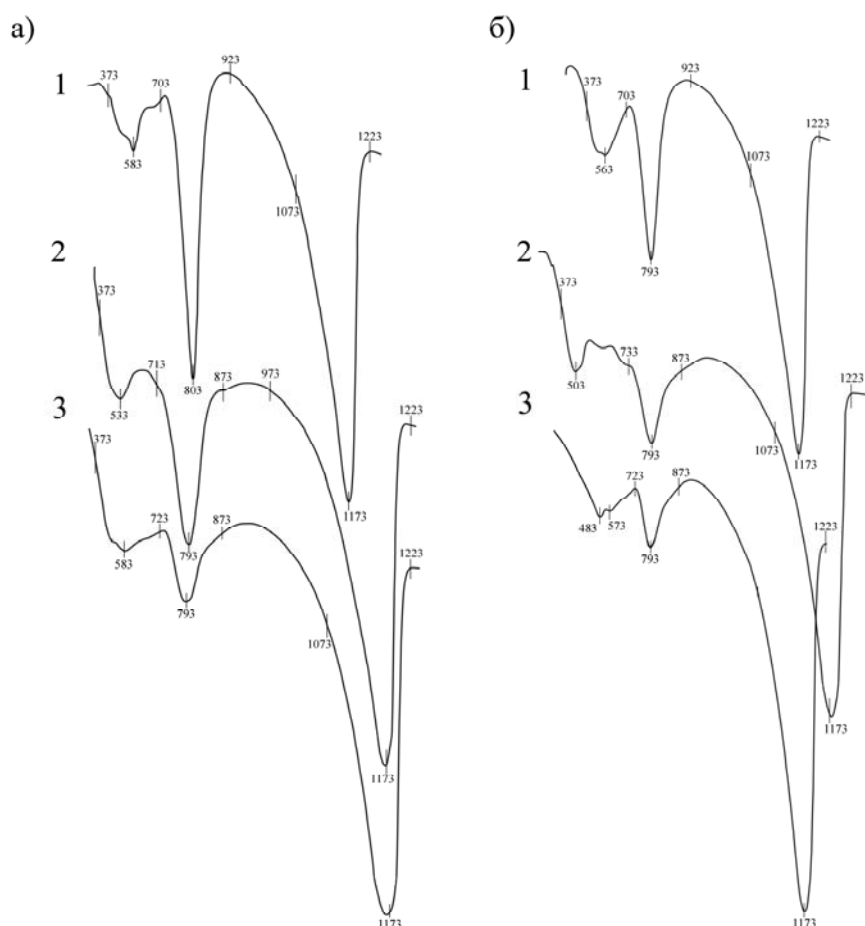


Рис. 3.10. Термограммы продуктов карбонизации опытных образцов, полученных полусухим формованием из известкового теста влажностью 15 % мас. и удельном давлении прессования 5 МПа, наружного (а) и внутреннего (б) слоев, карбонизируемых в течение: 1 – 3600 с; 2 – 10800 с; 3 – 64800 с.

Проведенный дифференциально-термический анализ проб карбонизированных образцов показал, что материал проб состоит в основном из гидроксида кальция (эндотермический эффект при 793 – 813 К) и карбоната кальция (эндотермический эффект в районе 1173 К). Эндотермический эффект в диапазоне температур 463 – 583 К соответствует удалению химически связанной воды и подтверждает присутствие в системе гидратных форм и гидрокарбоната кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, который, как известно [30], разлагается при температуре 373 – 573 К.

Анализируя величину эндотермических эффектов, видно, что с увеличением продолжительности карбонизации уменьшается содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и соответственно возрастает содержание карбоната кальция CaCO_3 . Замечательным является тот факт, что эндотермические эффекты на термограммах проб наружного слоя (см. рис. 3.10, а) и внутреннего слоя (см. рис. 3.10, б) практически идентичны.

Увеличение удельного давления прессования опытных образцов увеличивает плотность образцов и, соответственно, изменяет характер кривых ДТА (см. рис. 3.11). Количество вторичного карбоната кальция увеличивается постепенно. На термограммах четко прослеживается уменьшение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с увеличением времени обработки образцов углекислым газом и, соответственно, увеличение количества новообразованного CaCO_3 . Заметна значительная разница в величине эндотермических эффектах карбоната кальция наружного и внутреннего слоев опытных образцов.

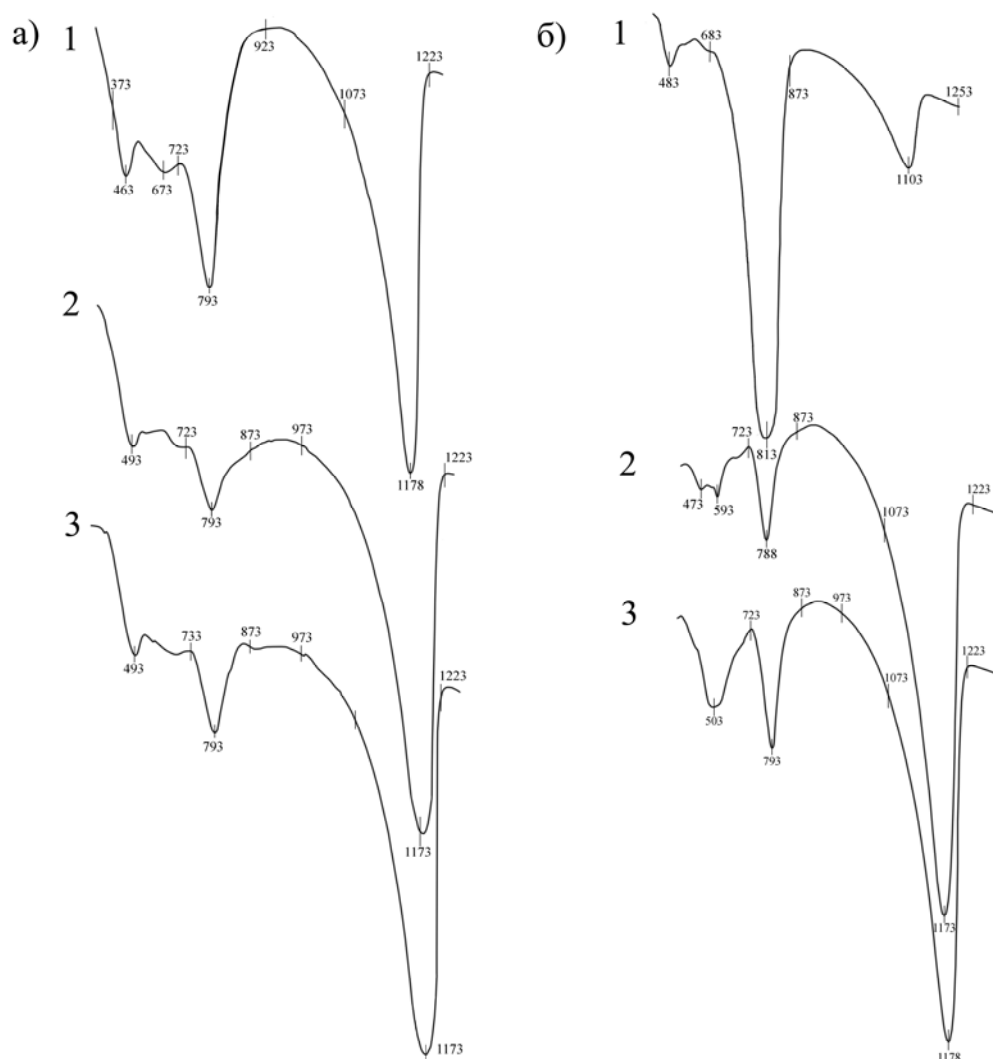


Рис. 3.11. Термограммы продуктов карбонизации опытных образцов, полученных полусухим формованием из известкового теста влажностью 15 % мас. и удельном давлении прессования 20 МПа, наружного (а) и внутреннего (б) слоев, карбонизируемых в течение: 1 – 3600 с; 2 – 10800 с; 3 – 64800с

Количественный анализ содержания карбоната кальция в образцах показал, что повышение давления в камере при искусственной карбонизации известкового теста практически не влияет на количество новообразованного карбоната кальция. Наиболее значительное повышение содержание CaCO_3 наблюдается в наружных слоях у образцов с минимальной формовочной влажностью (15 % мас.) и малых удельных давлений прессования (5 МПа). Повышение количества вторичного карбоната кальция во внутренних слоях составляет не более 5 %.

Дифференциально-термический анализ материала наружных слоев и центральной зоны образцов, карбонизированных без предварительного создания разрежения в камере карбонизации, показал, что карбонизация известкового материала начинается на поверхности известкового теста и постепенно, с течением времени, продвигается вглубь. При чем с увеличением формовочного удельного давления прессования и влажности известкового теста содержание карбоната кальция во внутренних слоях заметно уменьшается: с увеличением W с 15 до 25 % мас. при P 5 МПа с 80 до 59 %; с повышением P с 5 до 20 МПа при W 15 % мас. количество CaCO_3 уменьшается в 5,7 раз, а при W 25 % мас. – в 5,4 раза.

Значительная разница в количестве вторичного карбоната кальция, определенная по содержанию CO_2 и ДТА может быть объяснена тем, что при карбонизации известкового

теста образуются промежуточные гидратные соединения, которые при повышенных температурах разлагаются с образованием CaCO_3 .

Таблица 3.4

Содержание вторичного CaCO_3 в карбонизированных образцах по данным ДТА в зависимости от условий карбонизации

Условия получения		Содержание вторичного CaCO_3 , %, с течением времени карбонизации, с									
		3600		21600		21600*		64800		64800**	
W, %	P, МПа	5 мм	Центр	5 мм	Центр	5 мм	Центр	5 мм	Центр	5 мм	Центр
15	5	59	64	68	75	82	80	77	77	80	80
15	20	70	71	80	77	80	75	80	75	80	14
25	5	73	36	80	75	80	80	80	80	82	59
25	20	65	10	68	46	73	49	71	71	80	11

* – образцы карбонизировались без предварительного вакуумирования под давлением в камере 0,4 МПа;

** – образцы карбонизировались без предварительного вакуумирования.

ВЫВОДЫ

1. Экспериментально установлено, что обработкой углекислым газом известкового теста, можно получить искусственный карбонатный камень.

2. Исследования кинетики процесса карбонизации извести показали, что скорость карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ зависит от скорости диффузии углекислого газа и от влажности известкового теста. Энергия активации процесса искусственной карбонизации известкового теста влажностью 15 и 20 % мас. в температурном интервале 303 – 323 К составляет, соответственно, 21,47 и 16,65 кДж·моль⁻¹·К⁻¹. Малые значения энергии активации свидетельствуют о большой реактивной способности извести вступать в химическое взаимодействие с CO_2 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. А. с. 294810 СССР, МПК. С 04b 13/10, С 04b 15/14. Способ карбонизации изделий, отформованных из смеси перлитового песка и извести / К.П. Архангельский (СССР). – № 765953/29–33; заявл. 23.11.1962; опубл. 04.11.1971, Бюл. №7.

2. А. с. 376338 СССР, М. Кл. С 04b 15/14. Способ производства карбонизированных изделий / М.А. Сорочкин, А.Ф. Шуров, И.А. Сафонов, Н.Б. Урьев. – № 1614554/29–33; заявл. 21.01.1971; опубл. 05.04.1973, Бюл. №17.

3. Байков А.А. Дополнения к «Курсу общей металлургии». Гл. III. Общие физико-химические условия превращения / Байков А.А. Собрание трудов. – М. – Л: изд. и 1-я тип. Изд-ва Акад. наук СССР в Лгр., 1950. – III т. – С. 306 – 341.

4. 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.

5. Бутт Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов / Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В. – М.: Высш. школа, 1980. – 472 с.

6. Влияние искусственной карбонизации на свойства и структуру новообразований ячеистого бетона пониженной объемной массы / Л.Н. Новикова, А.Б. Устимович, З.В. Станкевич [и др.] // Строительные материалы. – 1978. – №6. – С.32 – 33.

7. Волженский А.В. Минеральные вяжущие вещества : [учеб. для студ. высш. учеб. зав.] / Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. – М.: Стройиздат, 1979. – 476 с.
8. Воробьев А.А. Влияние карбонизации на физико-механические свойства автоклавного газобетона с тонкомолотыми карбонатными добавками / А.А. Воробьев // Строительные материалы. – 1971. – №2. – С. 32 – 33.
9. Грабб М. Киотский протокол: Анализ и интерпретация / М. Грабб, К. Вролик, Д. Брэк; пер. с англ. – М.: Наука, 2001. – 303 с.
10. Гурни К. Глобальное потепление и парниковый эффект / Кевин Гурни // Энергетика и безопасность. – 1998. – N 5. – С. 3–4.
11. Зацепин К.С. Известковые карбонизированные строительные материалы: сборн. материалов Московского науч.-технич. совещания по жил.-гражд. строит., строит. материалам и проектно-изыскат. работам. Т. 2 / Зацепин К.С. – М: Московская правда, 1952. – С. 283 – 290.
12. Каминскас А.Ю. Новый двухстадийный способ твердения известково-песчаных изделий / А.Ю. Каминскас, А.И. Матайтис // Строительные материалы. – 1970. – №8. – С. 32 – 35.
13. Кржеминский С.А. О взаимодействии газосиликата с углекислым газом / С.А. Кржеминский, Д.Г. Земцов, Л.А. Кройчук и др. // Строительные материалы. – 1969. – №9. – С. 23 – 25.
14. Кройчук Л.А. Известковая промышленность западноевропейских стран / Л.А. Кройчук // Строительные материалы. – 2006. – № 7. – С. 52 – 54.
15. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Кузнецова Т.В. Кудряшов И.В., Тимашев В.В. // Учеб. для хим.-технол. спец. вузов. – М.: Высш. школа, 1989. – 384 с.
16. Ларионова З.М. Петрография цементов и бетонов / З.М. Ларионова, Б.Н. Виноградов. – М.: Стройиздат, 1974. – 347 с.
17. Михайлов Н.Н. Искусственная карбонизация как способ повышения активности доломитового вяжущего / Н.Н. Михайлов, А.М. Кузнецов // Строительные материалы. – 1960. – №9. – С. 28 – 30.
18. Осин Б.В. Негашенная известь как новое вяжущее вещество / Осин Б.В. [под ред. П.А. Ребиндера]. – М.: Стройиздат, 1954. – 385 с.
19. Осин Б.В. Условия высокопрочного гидратационного твердения извести / Б.В. Осин, В.А. Ульянов, В.В. Волков // Известия вузов. Строительство и архитектура. – 1973. – № 10. – С. 72 – 77.
20. Пат. 2149149 Российская федерация, 7 С 04 В 28/20/С 04В 111:20, 40/00. Способ получения известково-песчаного строительного материала / А.М. Громов, А.Г. Кабардин, Г.И. Овчаренко; заявитель и патентообладатель Бийский технологический институт Алтайского Государственного технического университета им. И.И. Ползунова. – № 98107302/03; заявл. 17.04.1998; опубл. 20.05.2000, Бюл. №8.
21. 330128 СССР, М. Кл. С 04b 15/06. Способ изготовления известково-песчаных изделий / А.Ю. Каминскас, А.И. Матайтис; заявитель и патентообладатель Всесоюзный науч.-исслед. ин-т теплоизоляц. и акустич. материалов. – № 1306046/29–33; заявл. 03.11.1969; опубл. 24.11.1972, Бюл. №8.
22. Пашенко А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пашенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. – Киев: Высшая школа, 1985. – 440 с.
23. Рашкович Л.Н. Карбонизация индивидуальных гидросиликатов кальция / Рашкович Л.Н. // Строительные материалы. – 1962. – №6. – С 31–33.
24. Рогальский Б.И. Применение молотой негашеной извести в строительстве / Рогальский Б.И. – М.: Госстройиздат, 1956. – 148 с.
25. Розенфельд Л.М. Исследования пенокарбоната / Розенфельд М.Л.. – М.: Госстройиздат, 1955. – 52 с.

26. Силаенков Е.С. Влияние карбонизации на некоторые свойства автоклавных бетонов / Е.С. Силаенков, Г.В. Тихомиров // Строительные материалы. – 1961. – №4. – С. 30 – 33.
27. Стромберг А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 1988. – 496 с.
28. Сычев М.М. Систематизация вяжущих веществ / Сычев М.М.// Журнал прикладной химии. – 1970. – №3. – С. 528 – 533.
29. Теличенко В.И. Экологическая безопасность строительства – инновационный потенциал XXI века / В.И. Теличенко, Е.В. Щербина // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – №5. – 2007. – С. 10 – 12.
30. Термический анализ минералов и горных пород / [Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л.]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
31. Хейфец Л.И. Многофазные процессы в пористых средах / Л.И. Хейфец, А.В. Неймарк. – М.: Химия, 1982. – 320 с.
32. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / N. Zalmanoff // Rock Products. – 1956. – August. – P. 182 – 186.
33. Zalmanoff N. Carbonation of Lime Putties To Produce High Grade Building / N. Zalmanoff // Rock Products. – 1956. – September. – P. 84 – 90.

УДК 666.971

НОВІ ТЕХНОЛОГІЇ БУДІВЕЛЬНИХ РОЗЧИНІВ І ОБЛАСТІ ЇХНЬОГО ВИКОРИСТАННЯ

Литвиненко О.М., науковий керівник Романенко Т.М. к.т.н., доцент

Национальная академия природоохранного и курортного строительства

Метою даної роботи є вивчення нових технологій будівельних розчинів, їхніх фізико-хімічних основ, номенклатури і виробників, а також вимог до сировини і стратегії розвитку.

Суха будівельна суміш - це зроблена в промислових умовах, строго дозована відповідно до заданого складу композиція матеріалів (в'язких речовин, заповнювачів і функціональних добавок), що при заутворі водою, дає можливість виконання визначеного виду будівельних і ремонтних робіт.

Сучасний етап розвитку будівництва характеризується значним посиленням акценту на опоряджувальні роботи, що обумовлено потребами людей у більш високій комфортності приміщень і архітектурної виразності споруджень, у тому числі при індивідуальній забудові з використанням цегли, а також на спеціальні роботи, до яких можна віднести пристрій гідроізоляції й утеплення, анкеровки і тому подібні. Будівельники визначають нові задачі для фахівців в області будівельних матеріалів, удосконалювання технології їхнього використання, формують більш високі вимоги до культури виконання опоряджувальних робіт. Серед цих робіт пріоритетне місце зайняли тонкошарові технології з використанням сухих сумішей, що дозволили підняти на принципово новий рівень одночасно і якість, і темпи їхнього виконання. Це забезпечується за рахунок відділення рецептурних рішень в умовах заводського виробництва (фактично - створення матеріалу) від процесів готування сумішей робочої консистенції безпосередньо на об'єкті будівництва. Переваги такої технології настільки очевидні і так продемонстровані, що про їх не варто згадувати. В Україні широке освоєння виробництва і застосування будівельних розчинів за новою технологією відзначається останні 5...7 років. За цей час накопичений визначений досвід, створюється нормативна база, і разом з тим, виникають проблеми розвитку. Аналізу стану і перспектив розвитку нових технологій будівельних розчинів присвячений дійсний огляд.

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ РОЗРОБКИ НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ

Варто розглядати двох груп задач, рішення яких і сформувало фізико-хімічні основи нової технології: