

УДК 666.9: 691.511: 691.316

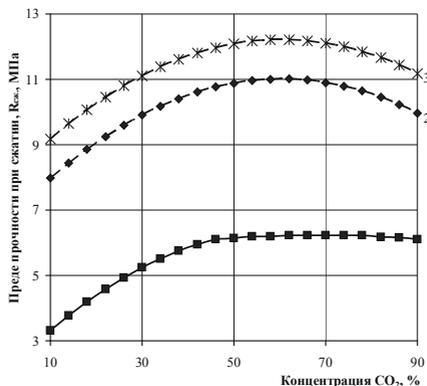
## МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУРЫ ИСКУССТВЕННОГО КАМЕННОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ, ТВЕРДЕЮЩЕГО В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ $\text{CO}_2$

*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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ .

Для подтверждения или опровержения выдвинутых предположений была проведена серия опытов по установлению влияния концентрации  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  и  $W_n$  представлены на рис. 1.



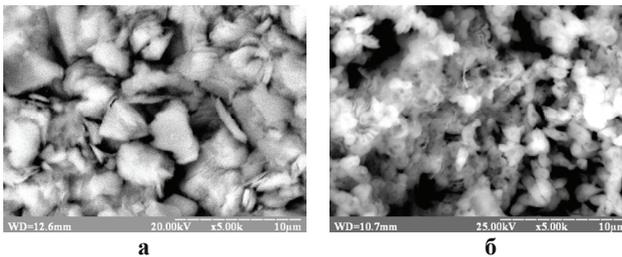
*Рис. 1. Изменение прочности при сжатии карбонизированных известковых образцов в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  и начального водосодержания сырьевой смеси, % мас.: 1 – 5; 2 – 15; 3 – 25*

Как видно из рис. 1, с увеличением концентрации углекислого газа с 10 до 60 % прочность на сжатие карбонизированных образцов растет, а при концентрации  $\text{CO}_2$  свыше 60 % и больше – снижается и зависит от начального

водосодержания известкового теста. Такой характер зависимости прочности от концентрации  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , т.е. угольной кислоты, является агрессивным агентом. Так, например, у образцов известкового теста водосодержанием 5 % мас. (см. рис. 1, кривая 1) при увеличении концентрации  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , 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).

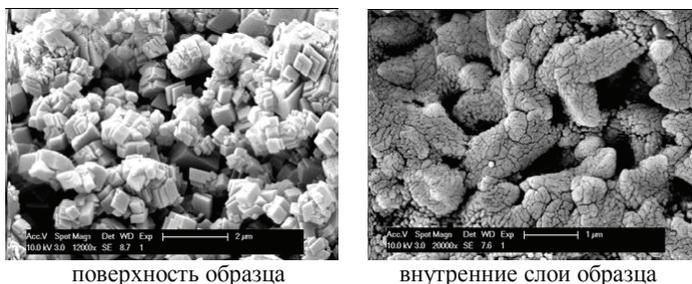


*Рис. 2. Структура материала наружного (а) и внутреннего (б) карбонизированных слоев образцов, карбонизированных при 50 % концентрации  $\text{CO}_2$  ( $W_n = 15$  % мас., время карбонизации 18000 с)  $\times 5000$*

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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_2$ , из которых видно, что кристаллы кальцита, осаждающиеся на поверхности извести образцов, в зависимости от концентрации  $\text{CO}_2$  образуются в виде ромбоздров и в зависимости от глубины слоя и концентрации  $\text{CO}_2$  видоизменяют свою морфологию и размеры.

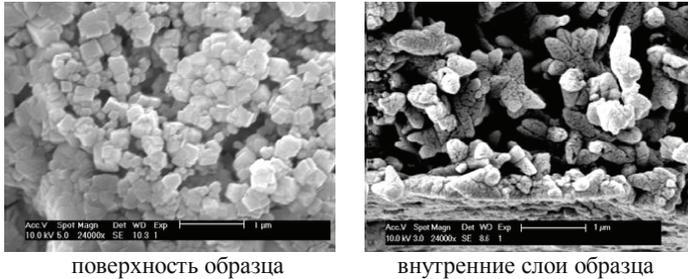


*Рис. 3. Изменение морфологии кристаллов кальцита при карбонизации известкового теста в среде 100 % концентрации  $\text{CO}_2$*

Ромбоздрические кристаллы кальцита на поверхности известковых образцов, карбонизированных в среде 100 %  $\text{CO}_2$  (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 ромбоздрической 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  $\text{CaCO}_3$ .

В случае карбонизации известкового теста в среде с 20 % концентрацией  $\text{CO}_2$  (см. рис. 4) в поверхностном слое образцов образуются кристаллы ромбоздрической формы субмикрометрического размера (< 1 мкм), т.е.

меньше, чем у образцов, карбонизированных в среде 100 % CO<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>*

Представленные электронно-микроскопические исследования показывают, что в начальной стадии карбонизации образуются кристаллы кальцита скаленоэдрической формы, что указывает на нестехиометрические условия существования ионов Ca<sup>2+</sup> концентрация которых выше, чем ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> [7, 8]. Затем под воздействием высоких концентраций CO<sub>2</sub> в поровой среде известкового теста увеличивается концентрация ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, что вызывает преобразование кристаллов кальцита в ромбоэдрическую форму. Увеличение концентрации ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> при избытке в поровом пространстве образцов CO<sub>2</sub> 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 CO<sub>2</sub> и начального водосодержания смеси*

Концентрация CO <sub>2</sub> , %	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 CO<sub>2</sub> 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  $\text{CO}_2$  с образованием угольной кислоты.

На основании полученных данных, механизм осаждения кристаллов карбоната кальция в условиях высоких концентраций  $\text{CO}_2$  представляется следующим образом. Избыток  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  и в результате происходит осаждение ромбоэдрических кристаллов карбоната кальция наноразмеров, которые затем в условиях избытка  $\text{CO}_3^{2-}$  и высоких концентраций  $\text{CO}_2$  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  $\text{CO}_3^{2-}$  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  $\text{CO}_2$  и  $W_n$  смеси, карбонизированных в течение 18000 с*

Концентрация $\text{CO}_2$ , %	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  $\text{CO}_2$  в камере карбонизации до 50 % увеличиваются значения прочности и водостойкости опытных образцов, а также снижается водопоглощение. Увеличение концентрации  $\text{CO}_2$  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.