

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ИЗВЕСТИ И КОНЦЕНТРАЦИИ УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИСКУССТВЕННО КАРБОНИЗИРОВАННОГО КАМНЯ

Николай Любомирский, Татьяна Бахтина, Александр Бахтин,
Арсен Джелял

Национальная академия природоохранного и курортного строительства

Аннотация. Исследовано изменение прочности известковых образцов в зависимости от качества извести и концентрации углекислого газа в процессе карбонизации. Проведена оптимизация технологических параметров получения известковых карбонизированных образцов с использованием методов оптимального планирования эксперимента. Построены трехмерные области оптимальных параметров получения карбонизированных материалов, позволяющие комплексно оценить совместное влияние качественных показателей известкового вяжущего, концентрации углекислого газа, водосодержания сырьевой смеси и продолжительности карбонизации.

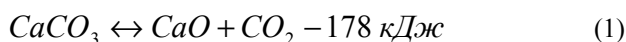
Ключевые слова: известь, концентрация углекислого газа, карбонизационное твердение, оптимизация технологических параметров, прочность.

ВВЕДЕНИЕ

Основным направлением развития строительной отрасли является расширение высококачественных строительных материалов и изделий, интенсификация производственных процессов, разработка и внедрение ресурсосберегающих технологий [5]. Внедрение в производство новых технологий получения строительных материалов и изделий требует тщательного изучения всех этапов и параметров процесса. Авторами статьи была предложена технология производства стеновых материалов на основе извести методом искусственной карбонизации по замкнутому циклу, состоящая в получении комовой негашеной извести, гашении извести в пушонку, формовании кирпича из смеси гидратной извести и карбонатного наполнителя, обработке кирпича отходящими печными газами [7]. Предыдущими исследованиями установлено, как на физико-механические свойства карбонизированных материалов влияют параметры их формования и продолжительность карбонизации [10]. В перспективе промышленного производства, помимо уже полученных данных, важными факторами, которые могут существенно повлиять на свойства получаемых строительных материалов, являются качественные характеристики извести, определяемые технологическими параметрами ее изготовления, а также концентрация углекислого газа в отходящих печных газах.

АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Основным технологическим процессом при производстве извести является обжиг известняка:



Из работ, посвященных изучению обжига известняка при получении негашеной извести, известно, что температура образования окиси кальция оказывает исключительно большое влияние на ее реакционную способность [3, 4]. Различие в реакционной способности извести, обожженной в неодинаковых условиях, обусловлено размерами ее кристаллитов, их удельной поверхностью. Процесс спекания протекает во времени, причем каждой температуре соответствует определенное состояние кристаллической решетки, и как следствие, определенная реакционная активность CaO. Плотный известняк, из которого углекислый газ удален при 800°C, практически не меняется в объеме, средняя плотность при этом очень близка к теоретическому значению – 1,57 г/см³. Такой низкотемпературный обжиг приводит к появлению кристаллитов окиси кальция размером около 0,3 мкм, причем все частицы имеют примерно одинаковую величину. При повышении температуры обжига CaCO₃ происходит рост кристаллов CaO. Так при 900°C размер их составляет 0,5 – 0,6 мкм, при 1000°C – 1 – 1,5 мкм, при 1100°C – 2,5 мкм. При 1200°C частицы сначала увеличиваются до 6 – 13 мкм, а затем наступает спекание. Каждому размеру частиц соответствует определенная величина их плотности. Так, спекание начинается при плотности 2,45 – 2,5 г/см³. Длительная выдержка при температуре 1400°C и выше дает полностью спекшиеся образцы с плотностью 3,3 г/см³, так называемый «пережог».

Согласно литературным источникам [3, 4], наибольшей активностью и скоростью гашения характеризуется известь, обожженная при температуре 900 – 1000 °C.

О влиянии концентрации углекислого газа на процесс карбонизации известкового теста существует несколько взглядов. К.С. Зацепин и З.Л. Борисова [6] считали, что процесс нормальной карбонизации возможен при концентрациях углекислого газа не менее 25 – 30 %. При более низких концентрациях образуется поверхностная пленка, замедляющая интенсивность процесса. Розенфельд Л.М. [9] опроверг данное утверждение и показал, что процесс карбонизации в пористых массах не зависит от концентрации в газовой смеси углекислого газа, а является функцией времени процесса карбонизации. В работе бельгийских ученых О. Cizer, К. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert [11] показано, что процесс карбонизации в известковых образцах проходит как при 100 %-й концентрации CO₂, так и 20 %-й. При этом степень карбонизации достаточно высокая в обоих случаях, но не полная, т.к. данные термического анализа показывают присутствие гидроксида кальция в известковом растворе в количестве 3 % и 5 %, соответственно. Главное отличие в структуре образцов по данным исследователей состояло в размере кристаллов кальцита – структура образцов, карбонизированных в среде 100 % CO₂, была представлена ромбоэдрическими кристаллами кальцита размером до 2 мкм, а образцы, карбонизированные в среде 20 % CO₂, состояли из ромбоэдрических кристаллов кальцита размером менее 1 мкм. Это, вероятно, приводит к различию не только в структуре и пористости, но и в физико-механических свойствах известковых карбонизированных образцов. Подобные исследования проводятся в различных странах мира [12 – 20].

Концентрация углекислого газа в отходящих печных газах зависит от типа и мощности печного агрегата и в среднем составляет 20 – 40 % [7].

Целью данной работы является исследование закономерностей изменения физико-механических свойств карбонизированных материалов на основе извести в зависимости от качества исходных компонентов и технологических параметров процесса карбонизации.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для определения совместного влияния температуры обжига известняка, концентрации углекислого газа в карбонизационной камере, водосодержания сырьевой смеси и времени карбонизации на свойства карбонизированных известковых образцов, применялись методы математического планирования эксперимента. Оптимизацию проводили на основе рототабельного центрального композиционного плана (РЦКП).

Условия планирования эксперимента представлены в табл. 1.

Таблица 1. Условия планирования эксперимента

Table 1. Terms of planning of experiment

| Наименование фактора | Ед. изм. | Код | Уровни варьирования | | | | |
|------------------------------|----------|----------------|---------------------|-----|------|------|------|
| | | | -2 | -1 | 0 | 1 | 2 |
| Температура обжига, T | °C | X ₁ | 800 | 900 | 1000 | 1100 | 1200 |
| Концентрация CO ₂ | % | X ₂ | 10 | 30 | 50 | 70 | 90 |
| Время карбонизации, t | ч | X ₃ | 1 | 3 | 5 | 7 | 9 |
| Влажность сырьевой шихты, W | % | X ₄ | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 |

Для обжига использовали нуммулитовый известняк Бахчисарайского месторождения, фракцией 10-20 мм. Химический состав нуммулитового известняка представлен в таблице 2.

Таблица 2. Химический состав известняка Бахчисарайского месторождения

Table 2. Chemical composition of limestone of the Bakhchisarai deposit

| SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | п.п.п. |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|--------|
| 0,67 | 0,3 | 0,24 | 54,3 | 0,34 | 0,02 | 44,13 |

Обжиг известняка осуществляли в электрической лабораторной муфельной печи. Исследуемая температура изотермической выдержки составляла 800, 900, 1000, 1100, 1200 °C. Время подъема температуры до температуры изотермической выдержки составляло 60 мин. Время изотермической выдержки – 180 мин.

После охлаждения известь затворяли водой в количестве 60 % мас. для получения извести-пушонки с остаточной влажностью 1 – 2 % мас., после чего полученный продукт высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 105 °C.

Из полученной извести-пушонки методом полусухого прессования формовали образцы-цилиндры. Удельное давление прессования было постоянным и составляло 7,5 МПа. Изготовленные образцы подвергали обработке углекислым газом разной концентрации в лабораторной карбонизационной камере [8] в течение 1 – 9 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

В результате обжига известняка при различной температуре было получено несколько видов извести, свойства которых представлены в табл. 3.

Таблица 3. Свойства извести, обожженной при различной температуре

Table 3. Properties are a lime, burnt at a different temperature

| № образца | Температура обжига, °С | Активность извести, % | Удельная поверхность, см ² /г |
|-----------|------------------------|-----------------------|--|
| 1 | 800 | 22,8 | - |
| 2 | 900 | - | 14555 |
| 3 | 1000 | 100 | 13245 |
| 4 | 1100 | - | 11420 |
| 5 | 1200 | 94,3 | 8130 |

Данные об удельной поверхности подтверждают уменьшение кристаллов извести с уменьшением температуры обжига.

Физико-механические свойства карбонизированных известковых образцов представлены в табл. 4 – 5.

Таблица 4. Физико-механические характеристики карбонизированных известковых образцов, полученных из известкового теста влажностью 10 % и хранившихся в нормальных воздушно-сухих условиях

Table 4. Physical and mechanical descriptions of the carbonated lime standards got from lime dough humidity 10 % and kept in normal air-dry terms

| Параметры получения опытных образцов | | | Прочность, R _{сж} , МПа, в возрасте, сут | | | Коэффициент размягчения K _p в возрасте, сут | |
|--------------------------------------|-------------------------|----------------------------------|---|------|------|--|------|
| температура обжига, °С | время карбонизации, час | концентрация CO ₂ , % | после карбонизации | 7 | 160 | после карбонизации | 160 |
| 900 | 3 | 30 | 6,2 | 6,6 | 7,7 | 0,94 | 0,92 |
| | | 70 | 7,1 | 5,9 | 6,9 | 0,68 | 0,68 |
| | 7 | 30 | 5,8 | 4,8 | 7,9 | 0,91 | 0,87 |
| | | 70 | 8,0 | 7,0 | 7,2 | 0,82 | 0,93 |
| 1100 | 3 | 30 | 8,4 | 10,5 | 12,9 | 0,88 | 0,73 |
| | | 70 | 8,4 | 7,7 | 9,5 | 0,75 | 0,67 |
| | 7 | 30 | 13,4 | 12,0 | 14,6 | 0,60 | 0,80 |
| | | 70 | 10,8 | 8,2 | 11,4 | 0,78 | 0,72 |

Таблица 5. Физико-механические характеристики карбонизированных известковых образцов, полученных из известкового теста влажностью 20 % и хранившихся в нормальных воздушно-сухих условиях

Table 5. Physical and mechanical descriptions of the carbonated lime standards got from lime dough humidity 20 % and kept in normal air-dry terms

| Параметры получения опытных образцов | | | Прочность, $R_{сж}$, МПа, в возрасте, сут | | | Коэффициент размягчения K_p в возрасте, сут | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|------|------|---|------|
| температура обжига, °С | время карбонизации, час | концентрация CO_2 , % | после карбонизации | 7 | 160 | после карбонизации | 160 |
| 900 | 3 | 30 | 8,8 | 7,7 | 8,7 | 0,69 | 0,92 |
| | | 70 | 9,3 | 8,0 | 9,9 | 0,72 | 0,79 |
| | 7 | 30 | 13,0 | 11,9 | 13,2 | 0,77 | 0,89 |
| | | 70 | 7,0 | 6,1 | 9,7 | 0,7 | 0,82 |
| 1100 | 3 | 30 | 17,1 | 12,7 | 17,1 | 0,7 | 0,82 |
| | | 70 | 15,2 | 13,1 | 18,3 | 0,9 | 0,88 |
| | 7 | 30 | 4,7 | 3,5 | 9,5 | 0,4 | 0,55 |
| | | 70 | 17,1 | 13,7 | 15,3 | 0,69 | 0,81 |

Табличные данные показывают, что образцы, полученные из извести низкотемпературного обжига обладают меньшей прочностью, по сравнению с образцами на основе извести, полученной при 1000 – 1100 °С. Прочность на сжатие большинства образцов увеличивается после продолжительного хранения. Время карбонизации незначительно влияет на прочность испытываемых образцов – после 7 ч карбонизации прочность увеличивается в среднем на 10 – 20 % по сравнению с образцами, карбонизированными в течение 3 ч.

Стандартная обработка рототабельного плана [9] позволила вывести уравнения регрессии (1) – (2), описывающие аналитическую функцию изменения технологических параметров от исследуемых факторов, на основании которых были построены график (рис. 1), отображающий зависимость прочности известковых карбонизированных образцов от температуры обжига известняка, концентрации CO_2 в камере карбонизации и водосодержания известкового теста, и трехмерные поверхности отклика (рис. 2 – 3), отображающие оптимальные области и их сечения для получения карбонизированных известковых образцов прочностью 10 и 15 МПа, обладающих водостойкостью не менее 0,8.

Полученные уравнения регрессии прочности на сжатие, Y_1 (2) и водостойкости, Y_2 (3) карбонизированных образцов в сухом состоянии в возрасте 1 сут после карбонизации, отображающие влияние исследуемых факторов, имеют следующий вид:

$$Y_1 = 10,9 + 1,76X_1 + 0,4X_2 + 0,4X_3 + 1,5X_4 - 0,17X_1^2 - 0,53X_2^2 - 0,1X_3^2 - 0,5X_4^2 + 0,46X_1X_2 - 0,3X_1X_3 + 0,2X_1X_4 + 0,2X_2X_3 + 0,1X_2X_4 - 0,98X_3X_4, \quad (2)$$

$$Y_2 = 0,92 - 0,03X_1 + 0,02X_2 - 0,02X_3 - 0,03X_4 - 0,02X_1^2 - 0,03X_2^2 - 0,09X_3^2 - 0,03X_4^2 + 0,06X_1X_2 - 0,05X_1X_3 + 0,03X_2X_3 + 0,04X_2X_4 - 0,03X_3X_4. \quad (3)$$

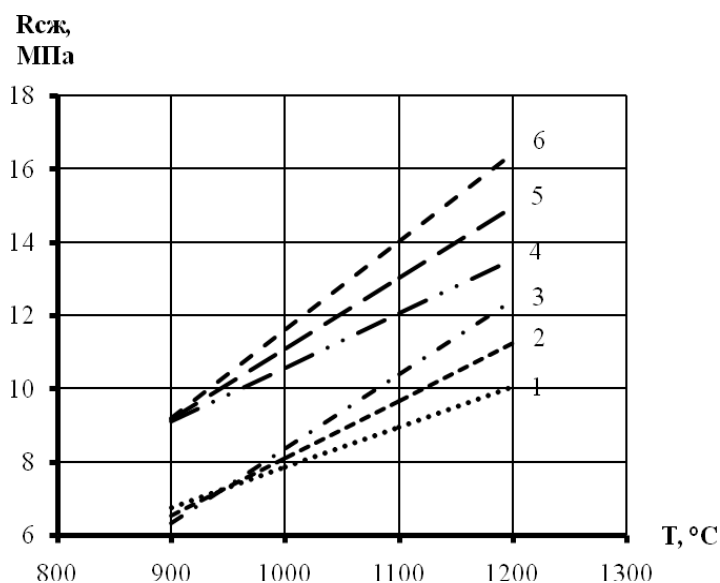


Рис. 1. Прочность на сжатие опытных образцов, карбонизированных в течение 5 ч, в зависимости от температуры получения исходной извести, влажности формуемой смеси, % мас. и концентрации углекислого газа, %:
1 – 10 и 30; 2 – 10 и 50; 3 – 10 и 70; 4 – 20 и 30; 5 – 20 и 50; 6 – 20 и 70.

Fig. 1. Durability on the compression of the pre-production models carbonated during 5 hours, depending on the temperature of receipt of initial lime, to humidity of mouldable mixture, % mas. and concentrations of carbon dioxide, %:
1 – 10 and 30; 2 – 10 and 50; 3 – 10 and 70; 4 – 20 and 30; 5 – 20 and 50; 6 – 20 and 70.

Из графиков, представленных на рис. 1 следует, что прочность карбонизированных образцов возрастает с увеличением температуры обжига известняка и концентрации углекислого газа в карбонизационной камере. С увеличением температуры получения извести с 900 до 1200 °С и концентрации CO₂ в камере карбонизации с 30 до 70 % при водосодержании формовочной смеси 10 и 20 % мас. прочность увеличивается в среднем в 1,6 – 2 раза. Следует отметить, что 30 %-ная концентрация CO₂ в карбонизационной камере является достаточной для прохождения процесса карбонизации и получения образцов с прочностью не менее 10 МПа. Продолжительность карбонизации при этом должна составлять не менее 5 ч. Существенным фактором, определяющим прочность образцов на сжатие, является водосодержание известкового теста. Так, при прочих равных условиях получения, прочность на сжатие карбонизированных образцов из теста, содержащего 20 % мас. воды, на 30 % выше прочности образцов из теста, содержащего 10 % мас. воды.

Из сечений оптимальной области, представленных на рис. 2, следует, что получение карбонизированных образцов с прочностью не менее 10 МПа в условиях

30 %-й концентрации CO_2 возможно из мягко обожженной извести при температурах 900 и 1000 °С, продолжительность карбонизации при этом должна составлять не менее 5 ч, а водосодержание сырьевой смеси находиться в пределах 15 – 20 % мас.

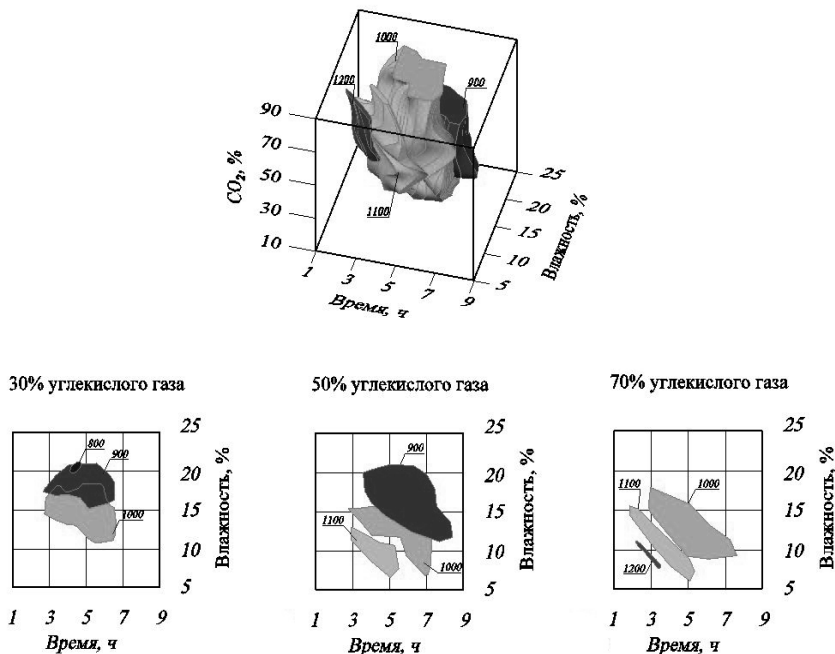


Рис. 2. Поверхности отклика оптимальных значений параметров для получения карбонизированных образцов прочностью на сжатие 10 МПа и водостойкостью 0,8 в зависимости от исследуемых факторов

Fig.2. Surfaces of response of optimal values of parameters for the receipt of the carbonated standards durability on a compression 10 MPa and water resistance 0,8 depending on the investigated factors

Сечения, представленные на рис. 3 свидетельствуют, что для получения материала на основе извести карбонизационного твердения прочностью не менее 15 МПа требуется известь, полученная при более высоких температурах (1100 и 1200 °С) и более высокая концентрация углекислого газа в камере карбонизации (порядка 40 % и выше). Водосодержание сырьевой смеси и длительность обработки углекислым газом при этом составляют 15 – 20 % мас. и 5 ч, соответственно.

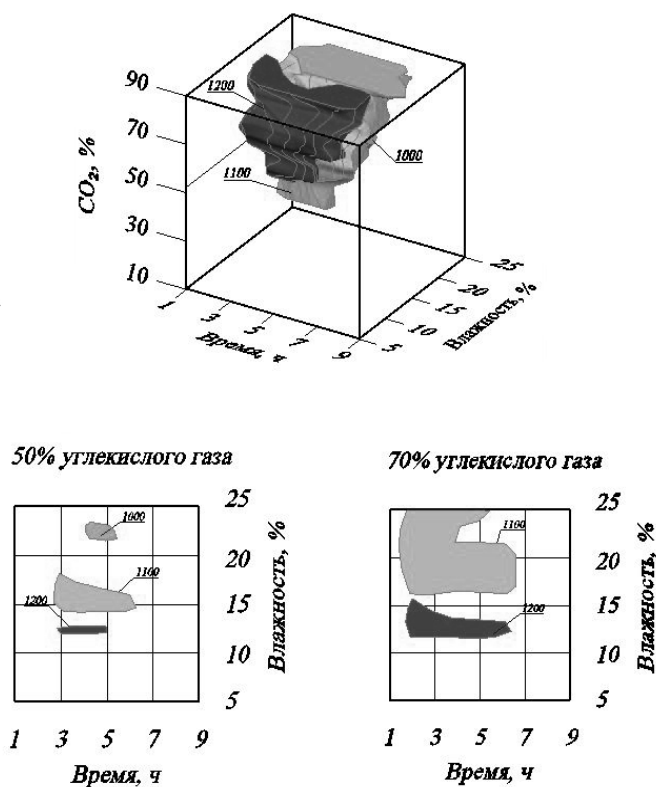


Рис. 3. Поверхности отклика оптимальных значений параметров для получения карбонизированных образцов прочностью на сжатие 10 МПа и водостойкостью 0,8 в зависимости от исследуемых факторов

Fig.3. Surfaces of response of optimal values of parameters for the receipt of the carbonated standards durability on a compression 10 MPa and water resistance 0,8 depending on the investigated factors

ВЫВОДЫ

1. Определено влияние температуры обжига известняка при получении извести и концентрации углекислого газа на процесс ее карбонизации. С увеличением температуры получения извести с 900 до 1200 °С и концентрации CO_2 в камере карбонизации с 30 до 70 % при водосодержании формовочной смеси 10 и 20 % мас. прочность увеличивается в среднем в 1,6 – 2 раза.

2. Установлено, что 30%-ная концентрация углекислого газа в камере карбонизации является достаточной для получения известковых карбонизированных образцов, обладающих прочностью не менее 10 МПа и водостойкостью более 0,8. Для получения образцов с большей прочностью необходимо увеличение концентрации CO_2 в камере до 40 – 50 %.

3. Получены уравнения регрессии изменения прочности на сжатие и водостойкости карбонизированных известковых образцов в зависимости от основных технологических факторов – качества исходной извести (температуры обжига известняка), концентрации углекислого газа в камере карбонизации, времени карбонизации и водосодержания сырьевой смеси. Построены трехмерные поверхности отклика, позволяющие оптимизировать технологические условия получения карбонизированных изделий на основе извести с требуемыми свойствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Автоматическая установка и методика изучения процесса карбонизации извести / Н.В. Любомирский, С.И. Федоркин, Т.А. Локтионова, В.Г. Носатов // Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: НАПКС. – 2007. – вып. 19-20. – С. 74 – 78.
2. Бородюк В.П., Вошинин А.П., Иванов А.З. и др.: Под ред. Г.К. Круга. Статистические методы в инженерных исследованиях. – М.: Высш. школа, 1983. – 216 с.
3. Бутт Ю.М., Сычев М.М., Тимашев В.В.: Химическая технология вяжущих материалов. Под ред. Тимашева В.В. – М.: Высшая школа, 1980. – 472 с.
4. Бутт Ю.М.: Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. – М.: Стройиздат, 1965. – 223 с.
5. Гасанов А., Нестеренко Е., Люлько А.: Ресурсосбережение в производстве строительных материалов // Motrol. Motoryzacja I energetyka rolnictwa. – Simferopol-Lublin. – 2009. – Vol. 11A. – P. 134 – 137.
6. 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.
7. Любомирский Н.В., Бахтина Т.А., Бахтин А.С.: Технология производства кирпича на основе известково-карбонатной композиции карбонизационного твердения / Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: НАПКС. – 2010. – вып. 32. – С. 60 – 69.
8. Монастырев А.В.: Глубокая переработка карбонатного сырья при производстве извести // Строительные материалы. – 2008. – №5. – С. 100-106.
9. Розенфельд Л.М.: Исследования пенокарбоната / Розенфельд М.Л. – М.: Госстройиздат, 1955. – 52 с.
10. Федоркин С.И., Любомирский Н.В., Бахтина Т.А., Бахтин А.С.: Оптимизация технологических параметров получения лицевого кирпича на основе извести карбонизационного твердения // Сб. научн. трудов. Строительство, материаловедение, машиностроение. – Дн-вск: ПГАСА. – 2010. – Вып. 56. – С. 265 – 270.
11. Cizer O., K. Van Balen and D. Van Gemert.: Crystal morphology of precipitated calcite crystallized calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. [Электронный ресурс] / Forum italiano calce. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/28.01.2011>.

12. Cizer O., K. Van Balen and D. Van Gemert.: Carbonation reaction kinetics of lime binders measured using XRD. [Электронный ресурс] / Forum italiano calce. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.

13. Cowper A.D.: Lime and lime mortars. Building Research special report. [Электронный ресурс] / Project Bibliographies. Режим доступа: <http://www.getty.edu/> 28.01.2011.

14. Cultrone G., Sebastián E. and Ortega Huertas M.: Forced and natural carbonation of lime-based mortars with and without additives: Mineralogical and textural // Cement and Concrete Research Volume 16. – 2005. – Issue 12. – P. 278-289.

15. Garrabrants A.C., H.A van der Sloot, Meeussen J.C.L. & D. S. Kosson. :Effects of atmospheric and leachant carbonation on retention of contaminants in cement-based waste forms. [Электронный ресурс] / First International Conference on Accelerated Carbonation. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.

16. Matsuda O., Yamada H.: Experimental study of the manufacture of building materials by carbonation of slaked lime // Sekko to sekkai = Gypsum & Lime. – 1973. – № 125. – P. 8 – 17.

17. Matsuda O., Yamada H.: Investigation of the manufacture of building materials by carbonation hardening of slaked lime // Sekko to sekkai = Gypsum & Lime. – 1973. – № 125. – P. 170 – 179.

18. Melton J.S. and Tarabadkar K.M.: Accelerated carbonation of contaminated sediments and its application. [Электронный ресурс] / First International Conference on Accelerated Carbonation. – Режим доступа: <http://www.iscowa.org/> 28.01.2011.

19. Moorehead A.: Cementation by the carbonation of hydrated lime // Cement and Concrete Research Volume 16. - 1986. - September.- P. 700-708.

20. Reddy K.J.: John Sanil. Accelerated Carbonation mineral carbonation of flue gas carbon dioxide pilot scale study. [Электронный ресурс] / Third International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering. – Режим доступа: <http://web.abo.fi/> 27.01.2011.

TO EXTERMINATE INFLUENCE OF QUALITY CONCENTRATION OF CARBON DIOXIDE ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF THE ARTIFICIALLY CARBONATED STONE

Annotation. The change of durability of lime standards is investigational depending on quality to exterminate the concentrations of carbon dioxide in the process of carbonating. Optimization of technological parameters of receipt of the lime carbonated standards is conducted with the use of methods of the optimal planning of experiment. The three-dimensional areas of optimal parameters are built receipts of the carbonated materials, allowing complex to estimate joint influence of quality indexes lime astringent, concentrations of carbon dioxide, humidity of raw material mixture and carbonating duration

Key words: lime, concentration of carbon dioxide, carbonating hardening, optimization of technological parameters, durability