

УДК: 666.9: 691.511: 691.316

**ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ ПРИРОДНЫХ ИЗВЕСТНЯКОВ НА ПРОЦЕСС
КАРБОНИЗАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ ИЗВЕСТИ**

**ВПЛИВ ДОМІШОК ПРИРОДНИХ ВАПНЯКІВ НА ПРОЦЕС
КАРБОНІЗАЦІЙНОГО ТВЕРДІННЯ ВАПНА**

**THE INFLUENCE OF IMPURITIES NATURAL LIMESTONE
CARBONIZATION HARDENING PROCESS FOR LIME**

Любомирский Н. В., к.т.н., доцент, Федоркин С. И., д.т.н., профессор
(Национальная академия природоохранного и курортного строительства,
г. Симферополь)

Любомирський Н. В., к.т.н., доцент, Федоркін С. І., д.т.н., професор
(Національна академія природоохоронного та курортного будівництва,
м. Сімферополь)

Lubomirski N. V., Ph.D., Associate Professor, Fedorkin S. I., Ph.D., Professor
(National Academy of Environmental Protection and Resort Development,
Simferopol)

Экспериментально установлено, что примеси известняка ускоряют процессы карбонизационного твердения известкового вяжущего. Мраморовидные известняки ввиду близости их кристаллической структуры с новообразованной структурой карбонатного камня являются наиболее эффективным и перспективным компонентом, влияющим на протекание и скорость реакции карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Експериментально встановлено, що домішки вапняку прискорюють процеси карбонізаційного твердіння вапняного в'язучого. Мармуровидні вапняки з огляду на близькість їх кристалічної структури з новоутвореною структурою карбонатного каменю є найбільш ефективним і перспективним компонентом, що впливає на протікання та швидкість реакції карбонізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

It is experimentally established that the impurities limestone accelerate processes carbonation hardening lime binder. Marble-like limestone, due to the proximity of their crystal structure of the newly formed structure of carbonate stone are the most effective and promising component of influencing the course and speed of reaction carbonization of $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Ключевые слова:

Известняк, известь, карбонизация, кристаллическая структура
Вапняк, вапно, карбонізація, кристалічна структура
Limestone, lime, carbonization, crystal structure

Введение. Природа, наделив известь массой достоинств, лишила ее способности твердеть и набирать прочность во влажной среде. Несмотря на то, что растворы на основе извести применяются тысячи лет, вопрос ускоренного карбонизированного твердения извести, волновавший многих исследователей и строителей, не был решен и классификация извести как «воздушное вяжущее вещество» определило ограниченную область ее использования с древних времен до настоящего времени.

Нашими исследованиями получения каменных материалов на основе извести карбонизационного твердения были установлены технологические параметры искусственной карбонизации известкового вяжущего [1] и определено, что искусственный карбонаткальциевый камень может служить надежной матричной субстанцией для склеивания зерен заполнителя в конгломерат и быть основой для получения водостойких и прочных строительных материалов [2]. Априори можно предположить, что эффективным наполнителем известкового вяжущего при получении на его основе искусственного камня могут служить различные известняки – исходный материал для получения извести. По мнению многих авторов, образовавшиеся новые кристаллики самого получаемого соединения инициируют появление новых зародышей, что приводит к ускорению фазового превращения за счет собственного роста [3, 4]. По нашему мнению, введение примесей природных известняков будет ускорять процессы превращения гидратной формы извести ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) в карбонат кальция и кристаллизацию новообразованного карбоната кальция при искусственной карбонизации систем на основе гашеной извести.

Анализ последних исследований и публикаций. Кристаллизация карбоната кальция может быть охарактеризована двумя стадиями: зародышеобразованием и ростом кристаллов. Работ, в которых исследуется кинетика кристаллизации карбоната кальция при спонтанном зародышеобразовании не много [5, 6]. По мнению ряда исследователей, процесс спонтанной кристаллизации не допускает осуществления надежного контроля над образованием первичных зародышей. Отмечается, что процесс спонтанной кристаллизации нестабильный, плохо контролируемый и еще хуже управляемый.

Если в растворе имеются частицы самого кристаллизующегося вещества, то они действуют как «затравка» [7, 8]. При небольших пересыщениях они вырастают в более крупные кристаллы. При этом и образование новых центров кристаллизации вообще не происходит. Если же пересыщение велико, то и рост, и образование новых зародышей происходит

одновременно. Близко к действию «затравки» влияние примесей, изоморфных к кристаллизующимся веществам. Чем ближе кристаллическая структура примесей и основного вещества, тем эффективнее их действие.

Подобными «затравками» для кристаллизации CaCO_3 при искусственной карбонизации гидроксида кальция может быть известняк, причем если ввести в карбонизируемую систему известняк, который являлся сырьем для получения извести, то действие его как «затравки» будет иметь наибольший эффект.

В гетерогенных системах механизм кристаллизации может быть самым разнообразным в зависимости от количества и природы примесей твердой фазы, присутствующих в этих растворах. В.П. Кузнецов и др. [9] различают четыре вида частиц, которые могут стать центрами кристаллизации. К ним относятся:

- 1) частицы самого кристаллизующегося вещества («затравка»);
- 2) частицы веществ, изоморфных с кристаллизующимися и образующие с ним твердые растворы;
- 3) частицы, дающие с кристаллизующимся веществом закономерные сростки;
- 4) частицы веществ, адсорбирующих на своей поверхности молекулы кристаллизующегося вещества.

Постановка цели и задач исследований. Поскольку, как установлено, частички известняка должны являться центрами («затравками») кристаллизации новообразованного CaCO_3 , вполне логично будет считать, что их примеси в известковом тесте должны изменять скорость карбонизации известкового вяжущего. В связи с этим целью настоящей статьи является выявления закономерностей влияния известняковых примесей и установления особенностей протекания процесса искусственной карбонизации извести в присутствии карбонатных «затравок». Для решения поставленной цели были проведены исследования по изучению скорости превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 .

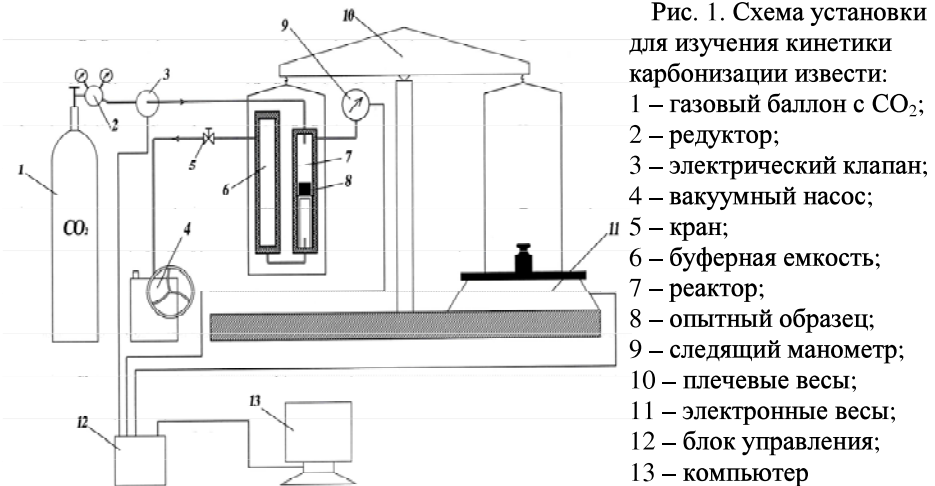
Методика исследования. Учитывая природу происхождения известняков, существенно влияющую на текстуру, структуру и свойства [10], исследования проводили на известняках различного генезиса и близких по содержанию CaCO_3 химических составах (табл. 1):

- желтый известняк-ракушечник, представляющий класс известняков осадочного происхождения;
- нуммулитовый известняк, представитель осадочных частично перекристаллизованных известняков;
- мраморовидный известняк, представляющий метаморфизированные известняки.

Кинетику карбонизации известкового вяжущего изучали по специально разработанной методике статическим методом в замкнутой системе (рис. 1).

Химический состав известняков, % мас.

| Вид известняка | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ | CaO | MgO | SO ₃ | п.п.п. |
|-------------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------|-----------------|--------|
| Желтый ракушечник | 7,88 | 1,2 | 1,83 | 49,17 | 0,15 | 0,14 | 39,5 |
| Нуммулитовый | 9,87 | 0,65 | 0,92 | 48,35 | 0,47 | - | 38,9 |
| Мраморовидный | 1,9 | 0,68 | 1,57 | 48,08 | 2,54 | 0,67 | 43,8 |



Принцип работы установки основан на регистрации изменения массы образцов известкового теста при взаимодействии его с углекислым газом при заданных давлении CO₂ и температуре. Повышенное давление создается путем регулирования редуктора 2 на баллоне с CO₂ 1. Пониженное давление создается с помощью вакуум-насоса 4. Установленное давление в реакторе (камере карбонизации) 7 поддерживается с помощью следящего манометра, который при изменении давления в камере, подает соответствующий сигнал, в случае поддержания повышенных давлений на открытие клапана 3, а, в случае проведения опыта в условиях разрежения, на запуск вакуум-насоса. Реакционная камера имеет водяную рубашку для поддержания в ней требуемой температуры опыта. Буферная емкость 6 также имеет водяную рубашку и предназначена для конденсации в ней водяного пара при просасывании сквозь реактор CO₂. Таким образом, система является замкнутой. Регистрация изменения массы системы осуществляется по

сигналам электронных весов специально разработанной компьютерной программой, которая строит соответствующие графики кинетики карбонизации известкового теста.

Принцип определения степени превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 основывался на определении отношения массы гидроксида кальция во времени в процессе карбонизации к теоретическому приросту массы $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при 100 % переходе его в CaCO_3 согласно химическому уравнению реакции:



Таким образом, степень превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 , или степень карбонизации известки определяли по формуле:

$$\alpha = \frac{m_{\text{Ca}(\text{OH})_2} + \Delta m}{1,351 \cdot m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}} \times 100 \% , \quad (2)$$

где $m_{\text{Ca}(\text{OH})_2}$ – масса $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в образце, г;

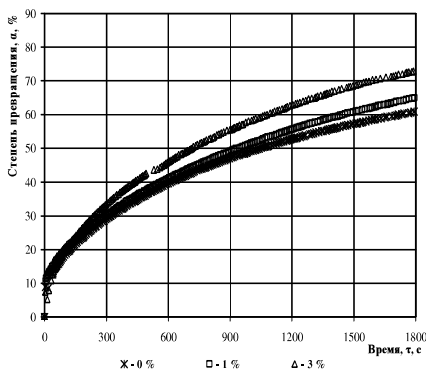
Δm – приращение массы системы в любой момент времени карбонизации, г;

1,351 – коэффициент, учитывающий изменение массы системы при 100 % превращении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 .

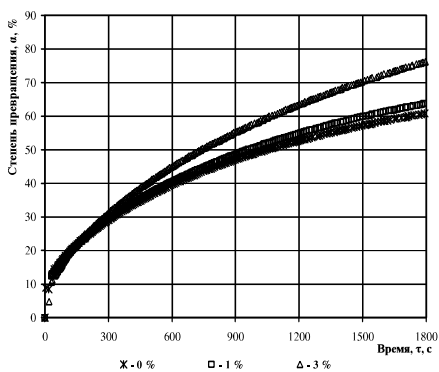
Приращение массы образца известки определялось каждые 2 с. Поскольку, уравнение реакции не учитывает образование промежуточных соединений, влияющих на изменение массы и расчетный показатель α [11, 12], окончательная корректировка Δm проводилась после взвешивания карбонизированного и высушенного до постоянной массы опытного образца.

Опыты проводили на известковых образцах-цилиндрах, полученных полусухим прессованием диаметром 30 мм. Масса навески известки, и давление прессования в опытах являлись постоянными величинами. Для установления массы и формовочного давления прессования образцов, при которых можно свести к минимуму погрешности проведения испытаний от данных факторов, были проведены предварительные опыты, которые свидетельствовали, что скорость карбонизации известковых образцов полусухого прессования зависит от массы известки и давления прессования. Наибольшая схожесть протекания процесса карбонизации наблюдалась при использовании известковых образцов массой 20 г и сформованных при удельном давлении прессования 10 МПа. В массу известки вводили порошок тонкоизмельченного известняка с удельной поверхностью $\sim 8000 \text{ см}^2/\text{г}$. Карбонизацию производили при температуре 293 К и атмосферном давлении CO_2 в течение 1800 с.

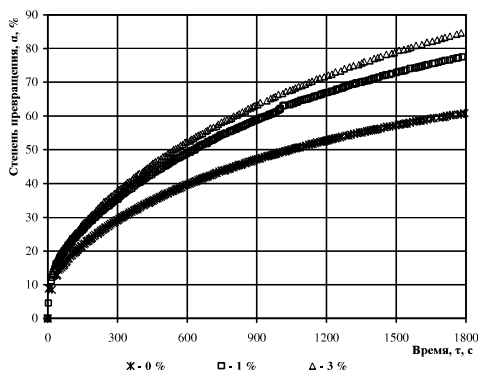
Результаты исследований. На рис. 1 представлены опытные данные кинетики карбонизации образцов с примесями различных видов известняка.



а



б



в

Рис. 2. Изменение степени превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 известкового вяжущего в зависимости от количества с добавок молотых известняков: **а** – известняка-ракушечника; **б** – нуммулитового; **в** – мраморовидного

Графики кинетики степени карбонизации показывают, что реакция карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии добавок известняков ускоряется и увеличивается с увеличением его количества. Характер изменения степени превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 при использовании осадочного и частично перекристаллизованного известняков (см. рис. 2, а и б) схож. Наиболее значительный эффект увеличения степени карбонизации известкового теста оказывает добавка метоморфизированного известняка (см. рис. 2, в). Увеличение показателей α от влияния добавок известняков нуммулитового и ракушечника настолько невелик, что определенно утверждать, что карбонат кальция данных видов известняков играет роль «затравки» для возникновения кристаллов CaCO_3 при формировании структуры известкового теста в условиях повышенных концентраций CO_2 нельзя. Вполне возможно, что наблюдаемый эффект связан с образованием большей реакционной поверхности $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при введении тонкомолотой добавки, который рассчитать весьма сложно из-за большой дисперсности частиц извести и порошков известняка.

В табл. 2 сведены данные увеличения показателя α от введения в состав известкового теста добавок известняков в зависимости от количества и времени карбонизации, которые позволяют дать количественную оценку влияния вида известняков на процесс карбонизации извести.

Таблица 1

Увеличение показателя степени превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 при карбонизации известкового вяжущего с добавками известняка α' относительно показателя α известкового вяжущего

| Добавка известняка | | Отношение α'/α , %, при карбонизации в течение, с | | | |
|----------------------|---------------|---|------|------|------|
| вид | количество, % | 300 | 600 | 1200 | 1800 |
| Известняк-ракушечник | 1 | 5,4 | 3,8 | 5,9 | 6,7 |
| | 3 | 14,9 | 16,4 | 19,3 | 20,1 |
| Нуммулитовый | 1 | 3,0 | 2,5 | 4,4 | 4,8 |
| | 3 | 8,1 | 13,6 | 21,0 | 25,3 |
| Мраморовидный | 1 | 22,3 | 23,9 | 27,0 | 27,5 |
| | 3 | 29,5 | 33,0 | 36,7 | 39,1 |

Представленные данные на рис. 1 и табл. 1 показывают, что даже если не пренебрегать фактором увеличения поверхности образцов и свободной поверхности частичек $\text{Ca}(\text{OH})_2$, влияние добавки мраморовидного известняка как «затравки» для карбонизации новообразованных кристаллов карбоната кальция неоспорима: увеличение показателя степени карбонизации известкового теста с мраморовидным известняком в разы выше показателя α образцов известкового теста с порошками известняка-ракушечника и нуммулитового известняка. Все же необходимо отметить, что частички известняка-ракушечника и нуммулитового известняка, в меньшей мере, чем частички мраморовидного известняка, но являются центрами кристаллизации CaCO_3 , причем активно это обнаруживается в более поздние сроки карбонизации (после 1200 с).

Вполне очевидно, что структура известняка, которая формируется в результате его генезиса, является основным фактором при определении его как «затравки» для кристаллизации CaCO_3 . Так структуры известняка-ракушечника и нуммулитового известняка схожи и состоят из раковин моллюсков и их обломков, склеенных соответственно известковым, глиноизвестковым цементом и детритусовым материалом. Структура раковин, как правило, состоит из правильных шестиугольных кристаллов кальцита [13], а мраморовидный известняк – это кристаллический продукт перекристаллизации осадочных известняков, микроструктура которого

представлена ромбоэдрическими и скаленоэдрическими кристаллами кальцита [14, 15] и схожа с кристаллической структурой карбонатного камня, которая образуется в результате карбонизационного твердения извести [16].

Исследования, проведенные в зоне контакта крупных зерен известнякового наполнителя и новообразованной карбонизированной матрицы в месте появления трещины разрушения при испытании образцов (рис. 3) свидетельствует о высокой однородности полученного материала. Трещина прошла по искусственному карбонатному камню и по зерну известнякового заполнителя и дает основание считать, что прочность новообразованной карбонатной матрицы не уступает прочности зерен мраморовидного известняка.

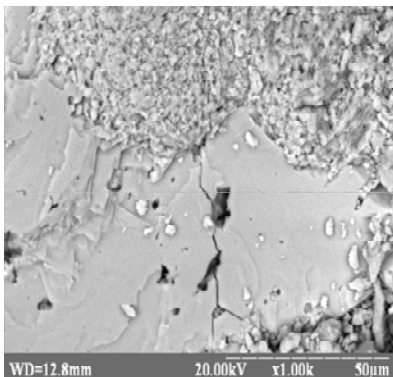


Рис. 3. Микроструктура материала в зоне контакта зерен известнякового наполнителя и карбонизированной матрицы в опытных образцах известково-известняковых композициях на основе мраморовидного известняка, $\times 300$

Характер разрушения материала показывает, что между зернами известнякового заполнителя и полученным при искусственной карбонизации карбонатным камнем происходит активное физико-химическое взаимодействие с образованием прочных контактов срастания, проявляющихся в высокой механической прочности карбонизированного материала (композиции).

Выводы. Полученные опытные данные влияния примесей известняков в зависимости от их генезиса, позволили установить, что введение в состав известкового вяжущего примесей известняка с кристаллической структурой близкой к структуре, которая образуется в результате превращения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 под воздействием высоких концентраций CO_2 ускоряет процессы карбонизационного твердения известкового вяжущего.

В результате проведенных исследований и установленных опытным путем закономерностей влияния различных по происхождению известняков на процесс карбонизационного твердения известковых вяжущих, можно сделать заключение, что мраморовидные известняки ввиду схожести их кристаллической структуры с новообразованной структурой карбонатного камня, которая формируется при карбонизации извести, являются наиболее эффективным и перспективным компонентом, активно влияющим на

протекание и скорость реакции карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также на структурообразование и свойства искусственных каменных материалов на основе извести карбонизационного твердения.

1. Карбонатные материалы на основе известковых систем контактно-карбонизированного типа твердения / [Федоркин С.И., Любомирский Н.В., Лукьянченко М.А. и др.] // Строительство и техногенная безопасность. – Симферополь: НАПКС. – 2007. – вып. 21. – С. 63 – 80. 2. Любомирский Н.В. Системы на основе извести карбонизационного твердения / Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Лукьянченко М.А. // Строительные материалы. – 2008. – № 11. – 45 – 47. 3. Александров К.С. Структурные фазовые переходы в кристаллах / К.С. Александров, Б.В. Безносиков. – Новосибирск: Наука, 1993. – 284 с. 4. Крестов Г.А. От кристалла к раствору / Г.А. Крестов, В.А. Кобенин. – Л.: Химия, 1977. – 302 с. 5. Богорош А.Т. Возможности управления свойствами кристаллических отложений и их прогнозирования / Богорош А.Т. – К.: Вища шк. Головное изд-во, 1987. – 248 с. 6. Горбачев В.А. Зародышеобразование в процессах восстановления окислов / В.А. Горбачев, СВ. Шарин. – М.: Наука, 1985. – 134 с. 7. Мелихов И.В. Чувствительность кристаллизации к затравочным кристаллам / И.В. Мелихов, В.М. Подкопов // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – т.29, № 5. – 1995. – С. 522 – 528. 8. Мелихов И.В. Чувствительность кристаллизации к малым воздействиям / Мелихов И.В., Подкопов В.М., Ильин Б.А. // Теоретические основы химической технологии. – М.: Наука. – т. 33, № 3. – 1999. – С. 270 – 275. 9. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия / Филатов С.К. – Л.: Недра, 1990. – 287 с. 10. Долгарев Д.В. Вторичные сырьевые ресурсы в производстве строительных материалов. Физико-химический анализ: справ. пособие / Долгарев Д.В. – М.: Стройиздат, 1990. – 456 с. 11. Любомирский Н.В. Химические принципы структурообразования известковых систем карбонизационного твердения / Любомирский Н.В., Федоркин С.И., Акимов А.М. // Вісник Одеської державної академії будівництва та архітектури. – Одеса: Зовнішрескламсервіс. – 2009. – вип. № 33. – С. 257 – 262. 12. Любомирский Н.В. Особенности карбонизации известковых вяжущих материалов / Любомирский Н.В. // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – Макіївка: ДонНАБА. – 2010. – Вип. 2010-5(85). – С. 121 – 126. 13. Справочник по химии цемента / [Бутт Ю.М., Волконский Б.В., Егоров Г.Б. и др.]; Под ред. Волконского Б.В. и Судакаса Л.Г. – Л.: Стройиздат, 1980. – 224 с. 14. Бетехтин В.И. Влияние гидростатического давления на пористость и прочностные свойства цементного камня / Бетехтин В.И., Бехтибаев А.Н., Кадомцев А.Г. и др. // Цемент. – 1991. – № 5 – 6. – С. 16 – 20. 15. Хёрлбат К. Минералогия по системе Дэна / К. Хёрлбат, К. Клейн. [Пер. с англ. под ред. акад. А.С. Поваренных]. – М.: Недра. – 1982. – 730 с. 16. Любомирский Н.В. Механизм формирования структуры искусственного каменного материала на основе извести, твердеющего в условиях высоких концентраций CO_2 // Сб. научн. трудов. Строительство, материаловедение, машиностроение. – Дн-вск: ГВУЗ ПГАСА. – 2013. – Вып. 69. – С. 328 – 333.