

ИНТЕНСИВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ
КАРБОНАТНОГО ТВЕРДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТКОВОГО ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯЛюбомирский Н.В.¹, Федоркин С.И.², Бахтин А.С.³, Бахтина Т.А.⁴

Академия строительства и архитектуры (структурное подразделение) ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь, ул. Киевская, 181,

¹niklub.ua@gmail.com; ²kfu.fedorikin@mail.ru; ³aleserba@gmail.com; ⁴t.bakhtina83@gmail.com

Аннотация: настоящая статья посвящена исследованию и разработке интенсивных способов твердения изделий за счет улавливания и связывания CO₂ и направлена на усовершенствование и повышение производительности технологий производства искусственно карбонизированных строительных материалов и изделий.

Предмет исследования: разработка интенсивных способов принудительной карбонизации систем, состоящих из отходов содового производства – известковой пыли и мелкодисперсного известняка, и влияния их на формирование основных свойств, соответствующих для конструкционных строительных материалов и изделий, в зависимости от различных рецептурно-технологических факторов.

Материалы и методы: в качестве объектов исследования использованы отходы содового производства – известковая пыль, механически осаждаемая в циклонах и рукавных фильтрах шахтных известковых печей и мелкодисперсные отсеvy мраморовидных известняков. Вторичное сырье исследовано с помощью современных методов исследования фазового состава и гранулометрии. Методами многопараметрической оптимизации исследованы интенсивные способы организации ускоренной карбонизации систем, состоящих из отходов содового производства – известковой пыли и мелкодисперсного известняка, и установлены закономерности влияния их на формирование прочностных и гидрофизических свойств получаемого материала в зависимости от состава сырьевой смеси, условий формования, концентрации CO₂, подаваемого в камеру карбонатного твердения в виде газо-воздушной смеси, и продолжительности выдерживания в средах с повышенным содержанием CO₂.

Результаты: получены экспериментально-статистические модели принудительного карбонатного твердения образцов на основе известковой пыли и известняка, по результатам двух четырехфакторных экспериментов, отличающихся способом принудительной карбонизации – динамичный (циклический) и статичный. Проведен анализ изменения физико-механических свойств опытных образцов – прочности при сжатии, плотности, водопоглощения, водостойкости и толщины карбонизированного слоя в зависимости от изменения исследуемых факторов – концентрации углекислого газа, удельного давления прессования, влажности сырьевой смеси и режима принудительной карбонизации.

Выводы: установлено, что наиболее эффективным способом организации ускоренного карбонизационного твердения строительных материалов и изделий полусухого прессования из вторичного известкесодержащего сырья и мелкодисперсного известняка, является комбинированный способ карбонизации, заключающийся в создании предварительного разряжения в карбонизационной камере, последующей подачи в нее углекислотной газо-воздушной смеси и дальнейшей карбонизации в статичном режиме при поддержке в камере карбонизации постоянной концентрации CO₂ в пределах 30-40 %.

Ключевые слова: принудительное карбонатное твердение; вторичное сырье; Ca(OH)₂; CaCO₃; CO₂; камера карбонизации.

ВВЕДЕНИЕ. АНАЛИЗ ПУБЛИКАЦИЙ

Глобальные экологические проблемы изменения климата в результате антропогенного воздействия на природу прочно вошли в разряд наиболее обсуждаемых на международном уровне вопросов (Conference of Parties (COPs) in Warsaw (COP-19 in 2013), in Lima (COP-20 in 2014), in Paris (COP-21 in 2015), and most recently in Marrakech (COP-22 in November of 2016). Увеличение концентрации парниковых газов в атмосфере на современном этапе развития экономики требует разработки новых продуктов и методов производств, характеризующихся более низкими выбросами CO₂, чем традиционные подходы.

Одной из отраслей промышленности, выбрасывающей в атмосферу существенное количество техногенного CO₂, является индустрия строительных материалов, которая по количеству мировых выбросов CO₂ находится на втором месте после энергетического сектора. Так только на

производство портландцемента и других вяжущих приходится до 10 % техногенных выбросов CO₂ во всем мире [1-4]. В этом смысле секвестрация CO₂ представляет собой один из важнейших технических вызовов современности [5].

Примечательно, что наряду с этим, именно строительная отрасль обладает значительным потенциалом в части создания технологий производства различных материалов и изделий, использующих в процессе их изготовления углекислый газ. В работах [6,7] показано, что CO₂ может использоваться как в качестве эффективной добавки-ускорителя твердения цементных бетонов, так и в качестве основного сырьевого компонента [8-10]. В последнее время наблюдается устойчивый и всевозрастающий интерес к различным альтернативным вяжущим и материалам, проявляющим вяжущие свойства, содержащим в своем составе минералы, которые способны взаимодействовать с CO₂ и связывать его в устойчивые соединения.

Существенным резервом сырьевых ресурсов при производстве строительных материалов и изделий, твердеющих за счет углекислого газа, являются различные отходы и техногенные продукты, которые при определенной технологической переработке могут проявлять вяжущие свойства и вступать в химическое взаимодействие с углекислым газом, образуя при этом искусственный камень. В результате проведенных многочисленных исследований [11-15] выявлен ряд видов вторичного сырья, обладающего существенным потенциалом к связыванию CO_2 , разработаны научно-технологические основы для внедрения полученных результатов в промышленность [13-16], а также выпущены опытно-промышленные партии строительных изделий, твердевших в среде повышенной концентрации CO_2 [13,16].

Одним из перспективных видов вторичного сырья для производства строительных материалов карбонатного твердения являются отходы, образующиеся при производстве кальцинированной соды. Химический процесс производства кальцинированной соды по аммиачной технологии основывается на пяти реакциях, одной из которых является получение оксида кальция и диоксида углерода в результате обжига карбонатных горных пород в известково-обжиговых печах [17]. В результате очистки углекислого газа для дальнейшего его использования получают побочный продукт, так называемую, известковую пыль, которая отличается низкой активностью и не находит должного дальнейшего применения. Рядом проведенных научных исследований определены направления использования побочных продуктов содового производства для получения строительных материалов и изделий [18,19], в том числе, в качестве низкоактивной извести, но на практике этого не происходит, что не позволяет уйти от проблемы скопления данного побочного продукта в отвалах и негативного влияния его на окружающую среду. Исследованиями,

проведенными авторами настоящей статьи ранее [20], установлена возможность использования известковой пыли для получения строительных материалов методом принудительной карбонизации, обладающих высокими физико-механическими характеристиками. Заполнителем в этих материалах выступали мелкодисперсные известняки, которые также представляют собой побочные продукты, которые образуются при сортировке известнякового щебня, идущего на обжиг для получения извести и углекислого газа. Анализ направлений утилизации отходов содового производства в строительные материалы принудительного карбонатного твердения показал, что карбонатная технология позволяет полностью утилизировать все образующиеся твердые побочные продукты, а также выбрасываемый в атмосферу углекислый газ, не требует специальной подготовки, непосредственно используя его без всякой очистки. Подобное решение недорогое, достаточно простое с технико-технологических

позиций и позволяет значительно уменьшить образование отходов при производстве соды, а за счет снижения выбросов CO_2 в атмосферу значительно повысить экологичность технологии, переведя ее в класс «низкоуглеродной».

Принудительная карбонизация представляет собой активный процесс твердения и позволяет получать материалы с высокими физико-механическими характеристиками в течение короткого времени (1-3 часа) [20-22]. Однако, вопросы повышения производительности технологий производства искусственно карбонизированных строительных материалов и изделий за счет применения более интенсивных способов организации их принудительной карбонизации и закономерности формирования свойств получаемых материалов при этом вызывают определенный научно-практический интерес.

В связи с этим основная идея выполненной научно-исследовательской работы заключается в исследовании и разработке интенсивных способов принудительной карбонизации систем, состоящих из отходов содового производства – известковой пыли и мелкодисперсного известняка, и влияния их на формирование основных свойств, соответствующих для конструкционных строительных материалов и изделий, в зависимости от различных рецептурно-технологических факторов. С этой целью была проведена серия экспериментов, основные результаты которых приведены в данной статье.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В качестве материалов для научных исследований использовали известковую пыль, механически осаждаемую в циклонах и рукавных фильтрах шахтных известковых печей, обжигающих известняк. Также использовали мелкодисперсный мраморовидный известняк фракцией до 5 мм, образующийся в процессе дробления и сортировки исходной горной породы на рабочую фракцию, направляемую в шахтную печь на обжиг.

Активность известковой пыли, определенная по стандартной методике испытания извести, составила 45 %, влажность 0,6 % мас., температура и время гашения составляют соответственно 41 °С и 47 мин.

Известковая пыль в заводских условиях складывается и хранится на открытой огороженной площадке навалом. Естественно полагать, что при таких условиях хранения часть содержащегося в ней свободного CaO гасится и переходит в Ca(OH)_2 . Количественные изменения фазового состава известковой пыли в зависимости от условий ее предварительной подготовки были исследованы с помощью синхронного TG-DTA анализа. Исследованию подвергали пробы в естественном состоянии и после гашения при разных условиях с

целью установления наличия в ней пережженных частиц СаО. Перед испытаниями пробы высушивали. Изменения фазового состава в

зависимости от условий предварительной подготовки известковой пыли представлены в таблице 1.

Таблица 1. Расчетный фазовый состав известковой пыли при различных условиях ее предварительной подготовки, % мас.

Table 1. Changes in the content of the main phases in lime dust under various conditions of its preliminary preparation (% wt).

№п/п	Условия подготовки известковой пыли	Ca(HCO ₃) ₂	Ca(OH) ₂	CaCO ₃
			(в пересчете на СаО)	
1	В естественном состоянии	3,4	40,3 (30,5)	32,5
2	После гашения	4,7	50,6 (38,3)	32,5
3	Гашеная и выдержанная в течение 120 мин	4,4	50,9 (38,5)	32,6
4	Гашеная и выдержанная в течение 420 мин	3,7	55,1 (41,7)	33,0
5	Гашеная и выдержанная в течение 420 мин с дополнительным кипячением	2,4	59,5 (45,0)	34,0

Анализ экспериментальных данных изменения минералогического состава известковой пыли в зависимости от условий ее подготовки показывает, что в естественном состоянии известковая пыль находится в гидратированном состоянии и содержит около 40 % Са(ОН)₂. В пересчете на СаО это составляет 30,5 %. TG-кривые пробы свежегашеной известковой пыли показывают, что содержание Са(ОН)₂ увеличивается, однако, по содержанию СаО видно, что в составе остается еще значительное количество непогасившихся пережженных частиц СаО. После гашения и дополнительного выдерживания продуктов гашения известковой пыли в течении 120 и 420 мин, а также после кипячения и выдерживания в течении 420 мин, согласно данным TG-DТА-кривых, количество Са(ОН)₂ с увеличением времени выдерживания возрастает до 55,1 %, а после кипячения увеличивается до 59,5 %. Исходя из результатов термического анализа, количество пережженных частиц СаО в известковой пыли составляет порядка 7 %. По данным анализа установлено, что

известковая пыль на треть состоит из карбоната кальция – частиц необоженного известняка. Кроме этого, известковая пыль в своем составе содержит примеси кремнезема (SiO₂) и несгоревшего каменного угля, проявляющегося на термограммах в виде экзотермических эффектов в диапазоне температур 350-400 °С. Всего примесей в исследованных пробах известковой пыли, содержится порядка 4 %.

Определение размера частиц известковой пыли в негашеном и гашеном состоянии (см. рис. 1) методом лазерной дифракции показало, что гранулометрический состав ее составляют частицы размером от 8 до 30 мкм, а после гашения получаемый материал содержит в основном частицы размером от 6 до 20 мкм. Средний геометрический размер частиц известковой пыли до и после гашения составляет соответственно 16,7 и 12,9 мкм. Учитывая столь малые размеры частиц известковой пыли, можно утверждать, что деструктивное действие пережженных частиц на свойства изделий, изготавливаемых на ее основе, будет минимальным.

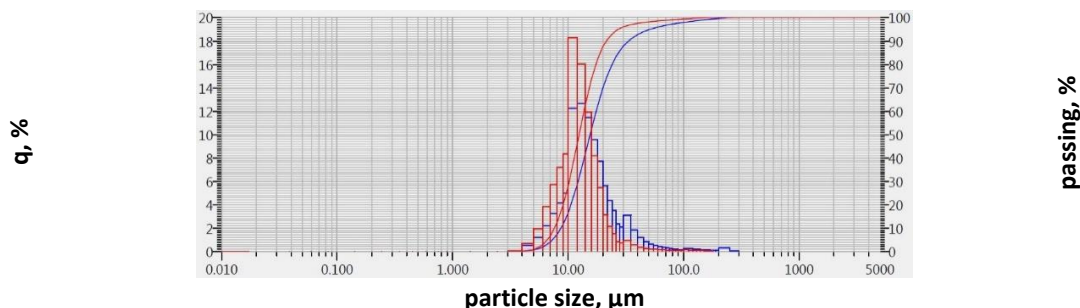


Рис. 1. Дисперсный состав и кривая полных остатков частиц известковой пыли:

— до гашения; — после гашения.

Fig. 1. Dispersion composition and curve of total lime dust particles: — before quenching; — after quenching.

В качестве мелкодисперсного известняка в работе использованы побочные продукты дробления и сортировки известняка Балаклавского месторождения (Крым) фракции до 5 мм, образующейся в процессе дробления и сортировки исходной горной породы на рабочую фракцию,

направляемую в шахтную печь на обжиг. Основные свойства и содержание основного порообразующего химического соединения карбоната кальция известняка представлены в таблице 2.

Таблица 2. Характеристика известняка Балаклавского месторождения
Table 2. Characteristics of Balaklava deposit limestone

Плотность, г/см ³	Средняя плотность, г/см ³	Пористость, %	Марка по дробимости	Содержание CaCO ₃ , %
2,73	2,41	11,7	1000	94,8

Известняк Балаклавского месторождения относится к нуммулитовым частично перекристаллизованным (метаморфизированным) известнякам, представляет собой осадочную плотную и достаточно прочную горную породу. Термограмма известняка (см. рис. 2) имеет один

эндотермический эффект, соответствующий разложению карбоната кальция. Эндотермический эффект имеет два пика, что может свидетельствовать о незначительном содержании доломитизированного известняка.

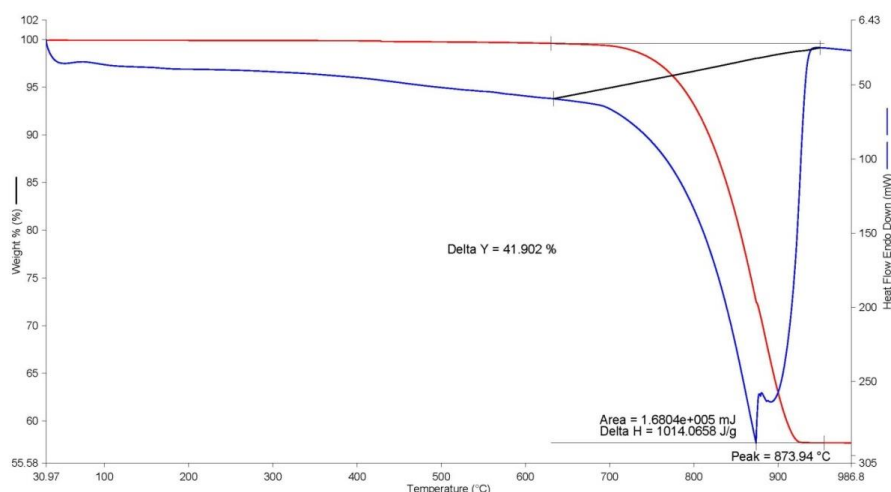


Рис. 2. Термограмма пробы известняка Балаклавского месторождения.

Fig. 2. Thermogram of Balaklava deposit limestone sample

В качестве источника углекислого газа в лабораторных исследованиях использовалась жидкая двуокись углерода высокого давления в баллонах.

Фазовый состав определяли с помощью высокотемпературного синхронного анализатора STA 8000 фирмы Perkin Elmer (США) в интервале температур 30-1000 °С при скорости нагрева 10 °С/мин, в среде азота. Размер частиц исследуемых материалов определяли на лазерном анализаторе HORIBA LA-960 (Япония).

Исследования проводили на образцах-цилиндрах, изготовленных способом полусухого прессования формовочной смеси, состоящей из тщательно перемешанных в скоростном миксере известковой пыли и мелкодисперсного известняка, прошедшего через сито с размером отверстий 1,25 мм. Водосодержание формовочных смесей составило 10 % мас. Данные значения обоснованы результатами предыдущих исследований авторов [21, 22, 24]. Составы формовочных смесей определены условиями эксперимента и

представлены ниже. Опытные образцы-цилиндры диаметром 30 мм формовали сдавливанием сырьевой смеси в металлических пресс-формах на гидравлическом прессе с имитацией двухстороннего встречного прессования. Соотношение диаметр / высота выдерживалось в пределах 1.

Принудительная карбонизация опытных образцов осуществлялась в разработанной авторами карбонизационной установке с автоматическим управлением и поддержанием в ней требуемой концентрации CO₂ [23]. Установка была дополнительно снабжена буферной емкостью для приготовления и поддержания постоянной концентрации газо-воздушных смесей CO₂.

Исследования комплексного влияния состава сырьевой смеси, факторов получения, а также режимов ускоренной карбонизации опытных образцов проводились с помощью статистических методов математического планирования эксперимента [25, 26]. Был принят рототабельный центральный композиционный план (РЦКП). При рототабельном центральном композиционном

планировании эксперимента точки плана располагаются на трех сферах: центральные точки (сфера нулевого радиуса), точки куба и «звездные точки». Рототабельные планы позволяют получать коэффициенты моделей, предсказывающие значения выходной величины объекта с одинаковой точностью во всех направлениях на одинаковом расстоянии от центра плана. Обработку полученных

экспериментальных данных проводили с помощью программного комплекса StatSoft STATISTICA. В результате обработки опытных данных формируются экспериментально-статистические (ЭС) модели каждого исследованного параметра, представляющие собой уравнения второго порядка следующего вида:

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^n b_i z_i + \sum_{i;l=1}^n b_{il} z_i z_l + \sum b_{ii} z_i^2. \quad (1)$$

где b_0 , b_i , b_{ii} , b_{il} – коэффициенты корреляции, определяемые в результате математически-статистической обработки экспериментальных данных;

z_i , z_l – значение варьируемых рецептурно-технологических факторов.

Значимость коэффициентов корреляции ЭС моделей определялась с помощью критерия Стьюдента, проверка адекватности описания объекта уравнением второго порядка производилась с помощью F-критерия Фишера.

Были реализованы два четырехфакторных эксперимента, отличающиеся только способом принудительной карбонизации – динамичный (циклический) и статичный.

Принцип примененного динамичного способа карбонизации предполагал ускоренную карбонизацию известкового вяжущего в течение нескольких циклов. Один цикл карбонизации включал несколько последовательных операций: вакуумирование камеры с образцами, выдерживание в условиях разрежения, подачу углекислого газа в камеру карбонизации, выдерживание образцов в среде CO_2 определенной концентрации. Разрежение в камере составляло 5000 Па, предварительно подготовленную до нужной концентрации газо-воздушную смесь CO_2 подавали в камеру из буферной емкости. Газ, просачиваясь через поры изделия, возвращается в

буферную емкость, где доводится до нужной концентрации путем подачи необходимого количества CO_2 . Продолжительность одного цикла составляла 180 с.

Статичный способ карбонизации состоял в организации выдерживания опытных образцов в углекислотной газо-воздушной среде без создания разрежения в камере карбонизации. Продолжительность карбонизации опытных образцов соответствовала продолжительности карбонизации при динамичном способе.

Выбор факторов в эксперименте осуществлен с учетом выводов, полученных при анализе формирования структуры и свойств искусственного камня на основе извести карбонатного твердения [21, 22, 24]. Учитывая влияние множества факторов, влияющих на процесс карбонизации извести и формирование свойств материала на ее основе в настоящем эксперименте варьировались: концентрация CO_2 (Z_1), формовочное давление прессования опытных образцов-цилиндров (Z_2), содержание известковой пыли в составе известково-известняковой композиции в пересчете на $Ca(OH)_2$ (Z_3) и, непосредственно, режимы принудительной карбонизации, количество циклов и время воздействия CO_2 на опытные образцы (Z_4). Условия планирования эксперимента представлены в таблице 3.

Таблица 3. Условия проведения эксперимента
Table 3. Conditions of the experiment

Фактор	Единица измерения	Уровни варьирования				
		-2	-1	0	1	2
Z_1	%	5	20	35	50	65
Z_2	МПа	5	15	25	35	45
Z_3	% мас.	5	10	15	20	25
Z_4	к-во циклов / время, с	1 / 180	3 / 540	5 / 900	7 / 1260	9 / 1620

В качестве основных параметров опытных образцов анализировались: прочность на сжатие ($R_{сж}$), средняя плотность (ρ_0), водостойкость (K_p), водопоглощение по массе (W_m) и толщина карбонизированного слоя (δ).

Прочность на сжатие, среднюю плотность и водопоглощение по массе определяли по стандартным методикам для строительных материалов. Водостойкость опытных образцов, т.е.

способность материала сохранять свои эксплуатационные свойства при длительном воздействии воды, оценивали по так называемому коэффициенту размягчения, K_p , представляющему собой отношение прочности на сжатие образца в насыщенном водой состоянии, R^w к прочности материала на сжатие в сухом состоянии, R^d по формуле:

$$K_s = R^w / R^d. \quad (2)$$

Водостойкими считаются материалы, K_p у которых больше 0,8.

Толщину карбонизированного слоя, δ , определяли нанесением 1 %-го спиртового раствора фенолфталеина на скол опытного образца.

Перед испытаниями опытные образцы высушивались до нулевой влажности в сушильном шкафу при температуре 80 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ АНАЛИЗ

Экспериментальные данные свойств опытных образцов, карбонизируемых динамичным (1) и статичным (2) способами представлены в таблице 4.

Коэффициенты корреляции ЭС моделей, полученные в результате статистической обработки опытных данных, представлены в таблице 5.

Таблица 4. Свойства опытных образцов после карбонизации их динамичным (1) и статичным (2) способами

Table 4. Properties of testing samples after carbonation in dynamic (1) and static (2) ways

№ g	Фактор				Оптимизируемые параметры									
	Z ₁	Z ₂	Z ₃	Z ₄	R _{сж.} , МПа		ρ _о , г/см ³		K _p		W _m , %		δ, мм	
					1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
1	1	1	1	1	27,36	34,47	2,101	2,050	0,70	0,71	10,10	9,91	1,33	3,00
2	-1	1	1	1	19,81	15,40	2,063	2,064	0,65	0,70	10,44	10,53	2,67	3,33
3	1	-1	1	1	19,44	19,47	1,976	1,978	0,80	0,75	12,78	12,68	5,33	6,00
4	-1	-1	1	1	15,76	13,20	1,983	1,953	0,86	0,89	12,34	12,43	6,67	7,67
5	1	1	-1	1	20,29	26,17	2,174	2,211	0,87	0,70	9,01	9,20	6,00	7,67
6	-1	1	-1	1	15,66	16,73	2,142	2,150	0,72	0,70	9,44	9,34	3,00	3,67
7	1	-1	-1	1	13,83	14,03	2,095	2,104	0,85	0,85	11,71	11,80	12,00	12,33
8	-1	-1	-1	1	13,40	13,77	2,023	2,024	0,82	0,81	11,31	11,29	10,33	11,00
9	1	1	1	-1	21,80	19,87	2,066	2,018	0,59	0,62	10,56	10,66	4,00	4,17
10	-1	1	1	-1	23,50	22,77	2,065	2,066	0,59	0,60	10,18	10,22	2,33	2,83
11	1	-1	1	-1	14,34	15,33	1,966	1,952	0,73	0,68	12,50	12,68	6,67	6,67
12	-1	-1	1	-1	14,44	15,23	1,957	1,954	0,55	0,55	12,82	12,72	2,33	2,67
13	1	1	-1	-1	16,52	21,67	2,132	2,137	0,73	0,75	9,12	9,38	5,67	8,00
14	-1	1	-1	-1	15,66	17,57	2,149	2,154	0,63	0,63	9,48	9,34	7,00	6,00
15	1	-1	-1	-1	11,32	11,77	2,052	2,050	0,63	0,63	11,53	11,52	6,67	7,17
16	-1	-1	-1	-1	8,59	4,53	2,080	1,959	0,77	0,63	11,65	12,27	4,67	4,83
17	2	0	0	0	18,21	18,47	2,098	2,088	0,82	0,80	10,59	10,51	9,67	9,50
18	-2	0	0	0	13,49	10,67	2,083	2,120	0,59	0,65	11,19	11,77	3,00	3,33
19	0	2	0	0	19,06	18,23	2,170	2,149	0,72	0,75	9,06	9,13	3,33	2,67
20	0	-2	0	0	5,47	7,17	1,827	1,907	0,79	0,73	15,05	14,81	9,67	9,33
21	0	0	2	0	19,91	20,20	1,987	1,988	0,65	0,65	11,96	11,74	2,67	3,17
22	0	0	-2	0	11,51	12,37	2,144	2,154	0,76	0,75	10,00	9,80	9,33	9,17
23	0	0	0	2	20,19	22,73	2,077	2,074	0,58	0,71	10,63	11,17	5,33	5,17
24	0	0	0	-2	11,32	9,27	2,043	1,960	0,67	0,58	11,03	11,60	3,00	2,67
25	0	0	0	0	19,16	13,67	2,063	2,034	0,63	0,67	10,42	11,00	3,33	4,00
26	0	0	0	0	19,96	12,67	2,078	2,052	0,72	0,68	10,55	10,74	4,67	4,83
27	0	0	0	0	18,68	13,60	2,072	2,047	0,72	0,64	10,31	10,50	4,33	4,67
28	0	0	0	0	19,01	13,73	2,073	2,051	0,65	0,64	10,39	10,55	4,33	4,17
29	0	0	0	0	18,85	13,63	2,075	2,023	0,69	0,65	10,45	10,71	4,33	4,17
30	0	0	0	0	18,95	13,37	2,065	2,047	0,68	0,63	10,31	10,47	3,33	3,67
31	0	0	0	0	19,20	13,63	2,075	2,049	0,69	0,66	10,34	10,53	4,00	4,33

Коэффициенты ЭС моделей позволяют оценить влияние варьирования каждого из изучаемых технологических факторов на свойства карбонизированных образцов-цилиндров. Анализ коэффициентов корреляции выведенных ЭС

моделей при рассмотрении различных комбинаций технологических факторов, влияющих на формирование структуры и свойств исследуемых материалов карбонатного типа твердения, позволяет проанализировать факторы, определяющие каждое

свойство на отдельно выделенном технологическом этапе. По величине изменения коэффициентов корреляции на различных этапах технологии можно судить о роли и степени влияния различных

факторов на процессы формирования свойств опытных образцов в зависимости от состава формовочной смеси, условий формирования образцов-цилиндров и карбонизации их.

Таблица 5. Коэффициенты корреляции ЭС моделей изменения основных свойств опытных образцов, полученных динамичным (1) и статичным (2) способами
Table 5. Correlation coefficients of ES models of changes in basic properties of testing samples obtained by dynamic (1) and static (2) carbonation methods

Обозначение коэффициентов	Коэффициенты ЭС моделей исследуемых параметров в зависимости от способа карбонизации									
	$R_{сж}$, МПа		ρ_0 , г/см ³		K_p		W_m , % мас.		δ , мм	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
b_0	18,97	23,04	2,072	2,043	0,68	0,66	9,97	10,64	4,05	4,26
b_1	1,15	2,47	0,005	±0	0,03	0,02	-0,06	-0,12	0,92	1,06
b_2	3,195	3,73	0,060	0,057	-0,03	-0,01	-1,26	-1,26	-1,47	-1,38
b_3	2,42	1,88	-0,041	-0,045	-0,03	-0,02	0,52	0,48	-1,56	-1,51
b_4	1,55	2,14	0,007	0,020	0,04	0,05	-0,06	-0,10	0,53	0,72
b_{11}	-0,43	0,84	0,006	0,015	0,01	0,02	-0,19	0,07	0,52	0,61
b_{22}	-1,33	0,37	-0,017	±0	0,02	0,02	-0,48	0,28	0,56	0,51
b_{33}	-0,47	1,27	±0	±0	0,01	0,01	0,21	±0	0,43	0,55
b_{44}	-0,46	1,2	±0	-0,007	-0,01	±0	0,17	0,13	±0	±0
b_{12}	0,29	0,99	±0	-0,013	0,02	0,01	-0,07	±0	-0,29	±0
b_{13}	0,05	±0	±0	-0,016	±0	-0,01	0,04	±0	±0	±0
b_{14}	0,91	1,66	0,011	±0	±0	-0,02	0,03	±0	-0,29	±0
b_{23}	0,47	-0,55	0,004	-0,010	-0,02	-0,01	±0	±0	±0	±0
b_{24}	-0,51	±0	-0,003	±0	-0,02	-0,04	±0	±0	-1,25	-1,19
b_{34}	-0,18	±0	0,003	±0	±0	0,01	±0	±0	-0,42	±0

Полученные опытные данные и коэффициенты корреляции ЭС моделей свидетельствуют о существенной разнице влияния способов организации карбонатного твердения на формирование основных свойств образцов на основе известковой пыли и мелкодисперсного известняка. Причем говорить об однозначности влияния способов очень сложно. В целом, оценивая коэффициент b_0 , можно сказать, что динамичный способ карбонизации систем на основе известки ускоряет процесс карбонатного твердения и, соответственно, формирование исследуемых свойств материала. Так у образцов, карбонизация которых организована была в динамичном режиме, начальные показатели прочности на сжатие, средней плотности и водостойкости выше, а показатель водостойкости ниже, чем у образцов, карбонизация которых проходила в статичном режиме. При этом следует отметить, что толщина карбонизированного слоя у образцов, карбонизированных динамично, меньше, чем у образцов, карбонизированных в статичном режиме.

Оценка влияния отдельных технологических факторов показывает, что значимость их влияния на формирование свойств материалов на основе известки карбонизационного твердения в зависимости от выбранного способа организации искусственной карбонизации различна. Так если при динамичном способе карбонизации (модель 1), наиболее влияющими можно назвать факторы получения опытных образцов, т.е., давление прессования (Z_2) и содержание известковой пыли (Z_3), то при статичном способе (модель 2) наряду с

основным фактором Z_2 , большую определяющую значимость приобретают факторы, отвечающие непосредственно за процесс карбонизационного твердения, – это концентрация CO_2 (Z_1) и время карбонизации (Z_4).

Графическая обработка полученных ЭС моделей позволила получить множество поверхностей отклика изменения исследуемых параметров от варьируемых факторов при их совместном влиянии в различном сочетании (см. рис. 3-10).

Анализируя экспериментально-расчетные результаты формирования прочности на сжатие опытных образцов в зависимости от исследуемых факторов (см. рис. 3 и 4) следует отметить различный характер поверхностей отклика. Так при динамичном способе карбонизации образцов-цилиндров поверхности отклика имеют куполообразную форму, подобно выпуклой параболе, имеющую область точек, достигающих максимальных значений $R_{сж}$, а при статичном способе карбонизации поверхности отклика, наоборот, несколько вогнута, напоминающая график степенной функции, по которой прочность на сжатие возрастает с увеличением варьируемых факторов. Такие характерные отличия поверхностей отклика свидетельствуют, что при динамичном способе процесс карбонизации протекает более интенсивно, чем при статичном способе, однако, оценка абсолютных значений показателя $R_{сж}$ показывает, что при статичном способе прочность на сжатие карбонизированных образцов-цилиндров при продолжительном выдерживании их в среде с

повышенной концентрацией CO_2 существенно выше и имеет тенденцию к дальнейшему росту.

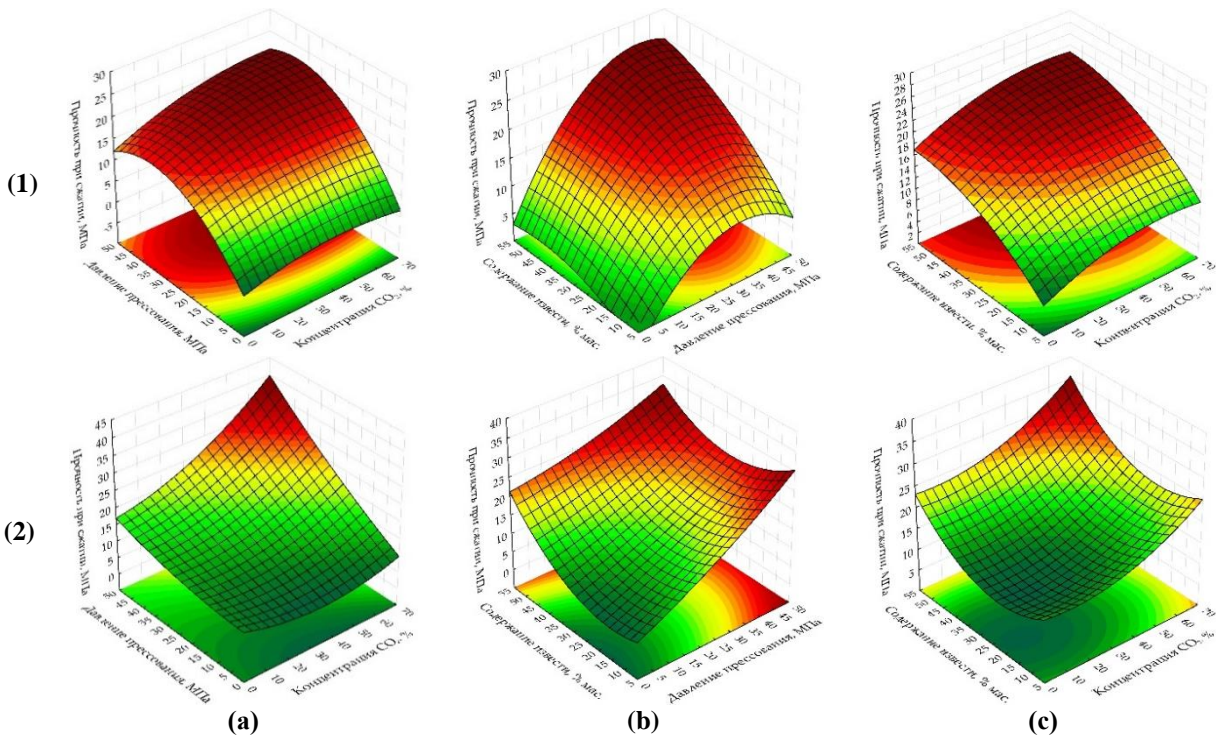


Рис. 3. Поверхности отклика изменения прочности на сжатие опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от: формовочного давления прессования и концентрации CO_2 (a), содержания известковой пыли и формовочного давления прессования (b), содержания известковой пыли и концентрации CO_2 (c) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 3. Compressive strength response surfaces of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods depending on: (a) pressing pressure; (b) lime dust content; (c) CO_2 concentration (at zero level of variation of other factors).

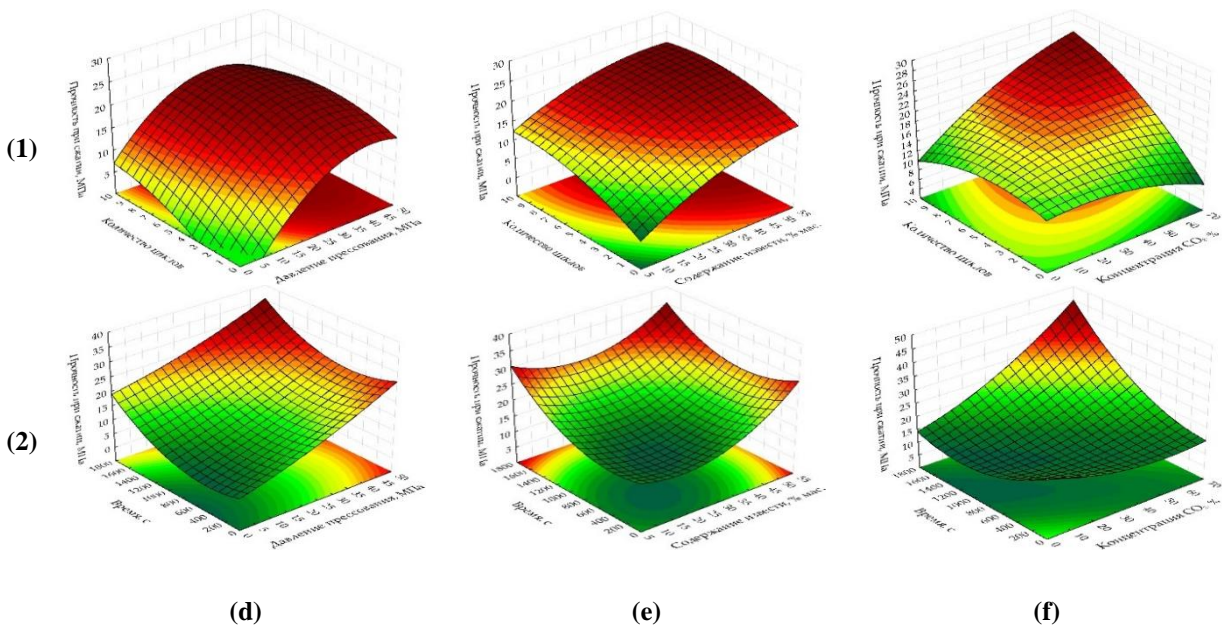


Рис. 4. Поверхности отклика изменения прочности на сжатие опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от количества циклов / времени карбонизации и формовочного давления прессования (a), содержания известковой пыли (b) и концентрации CO_2 (c) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 4. Compressive strength response surfaces of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods depending on a number of cycles/time of carbonation and: (a) pressing pressure; (b) lime dust content; (c) CO_2 concentration (at zero level of variation of other factors).

Поверхности отклика изменения средней плотности карбонизированных образцов (см. рис. 5

и б) показывают, что в независимости от способов карбонизации показатель ρ_0 опытных образцов

увеличивается с уменьшением количества известковой пыли и увеличением формовочного давления прессования за счет формирования на этапе изготовления более плотной структуры материала образцов-цилиндров и, практически, не изменяется при варьировании концентрации CO_2 . Средняя плотность, как и прочность на сжатие

опытных образцов увеличивается интенсивнее при динамичном способе карбонизации, но абсолютные значения показателя ρ_0 с увеличением продолжительности выдерживания образцов в углекислотной воздушно-газовой среде выше у образцов, карбонизация которых проходила в статичном режиме.

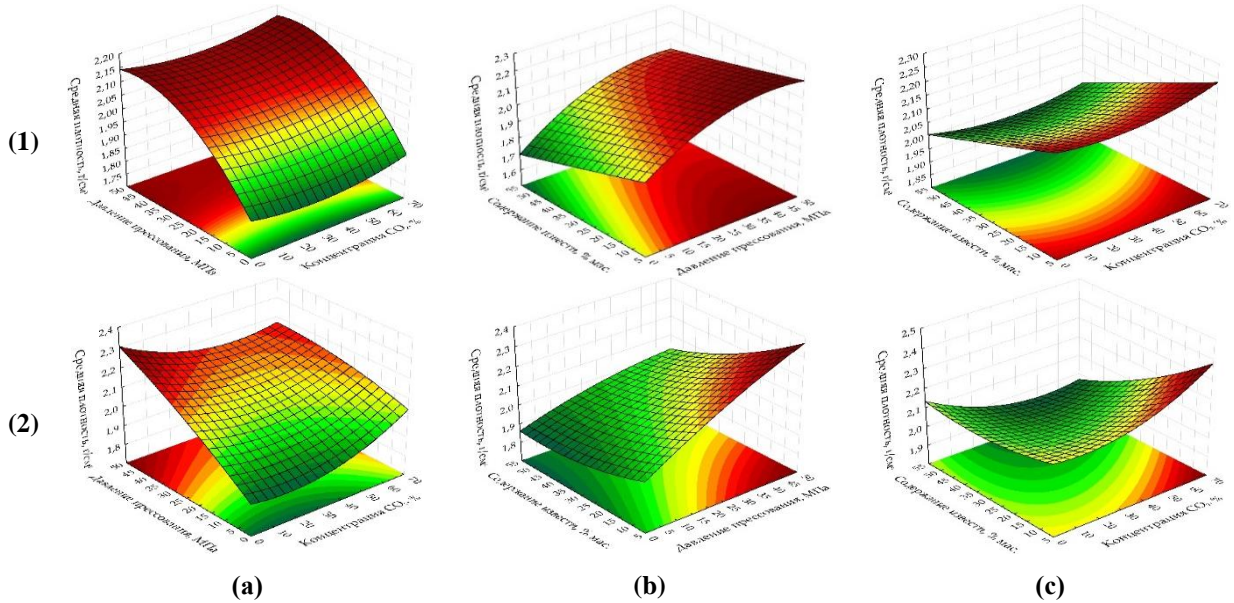


Рис. 5. Поверхности отклика изменения средней плотности опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от: формовочного давления прессования и концентрации CO_2 (a), содержания известковой пыли и формовочного давления прессования (b), содержания известковой пыли и концентрации CO_2 (c) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 5. Response surfaces of changes in the average density of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on: (a) the forming pressure of pressing and concentration of CO_2 ; (b) the content of lime dust and forming pressure pressing; (c) the content of lime dust and concentration of CO_2 (at zero level of variation of other factors).

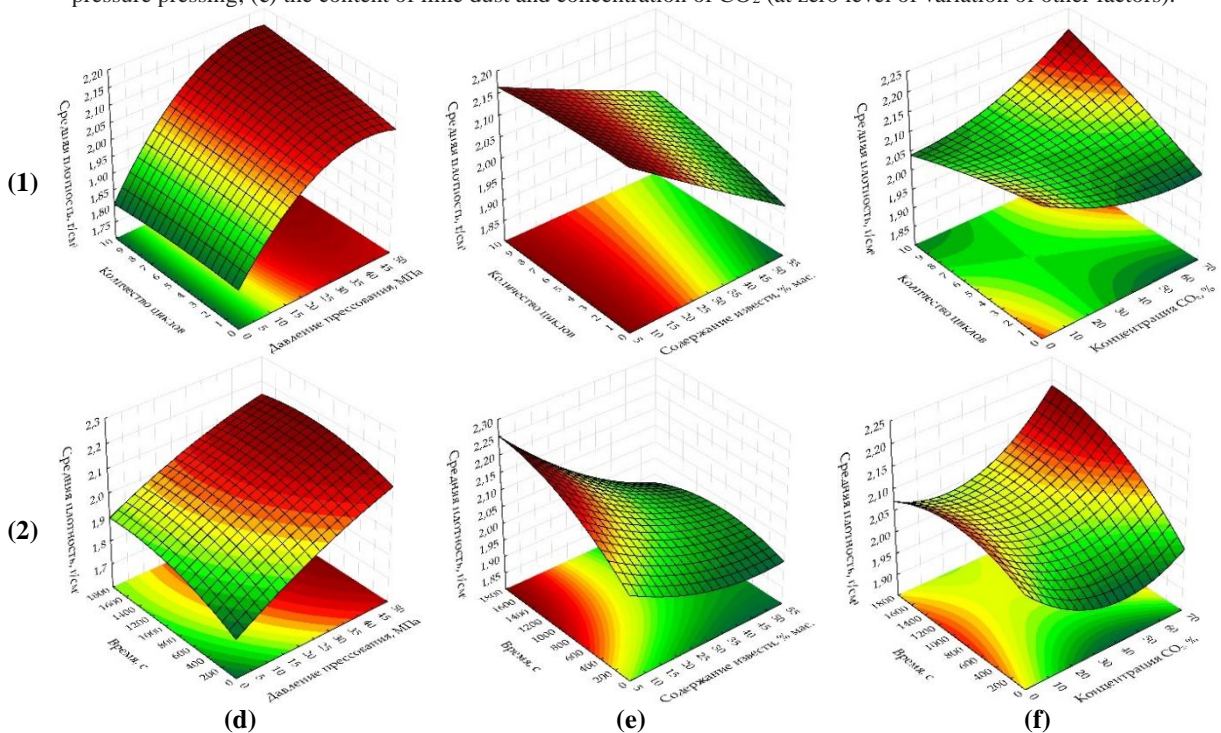


Рис. 6. Поверхности отклика изменения средней плотности опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от количества циклов / времени карбонизации и формовочного давления прессования (a), содержания известковой пыли (b) и концентрации CO_2 (c) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 6. Response surfaces to changes in the average density of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods depending on the number of cycles/carbonation time and: (a) pressing pressure; (b) lime dust content; (c) CO₂ concentration (at zero level of variation of other factors).

Области на графиках, при которых опытные образцы достигают значений, при которых их можно считать водостойкими, т.е. $K_S \geq 0,8$, незначительны (см. рис. 7 и 8) в независимости от способов карбонизации. Водостойкостью обладают в основном карбонизированные образцы-цилиндры, полученные при формовочных давлениях прессования до 10 МПа, а также образцы, содержащие минимальное количество известковой пыли (Ca(OH)₂) в составе формовочных смесей. Вероятнее всего, водостойкость зависит от степени карбонизации, содержащегося в них Ca(OH)₂, которая при вышеуказанных условиях и при принятых временных факторах характеризуется максимальными значениями K_p .

Ввиду вышесказанного логичным является и то, что с увеличением продолжительности карбонизации (см. рис. 8) увеличивается и показатель водостойкости опытных образцов. Причем более стабильный рост данного показателя

наблюдается у образцов, получаемых при статичном режиме принудительной карбонизации. При динамичном способе карбонизации значения K_S , соответствующие водостойким материалам, достигаются раньше. Например, при минимальных содержаниях известковой пыли (см. рис. 8 (f)) материал с $K_p \geq 0,8$ можно получить на пятом цикле, а при статичном способе карбонизации аналогичный показатель достигается, примерно, через 1400 с выдерживания в среде CO₂, что соответствует восьми циклам при динамичном способе принудительной карбонизации. Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что водостойкость карбонизированных материалов зависит от степени карбонизации известковой составляющей, которая, в свою очередь, зависит от начальной плотности структуры и времени карбонизации образцов на основе известковой пыли и мелкодисперсного известняка.

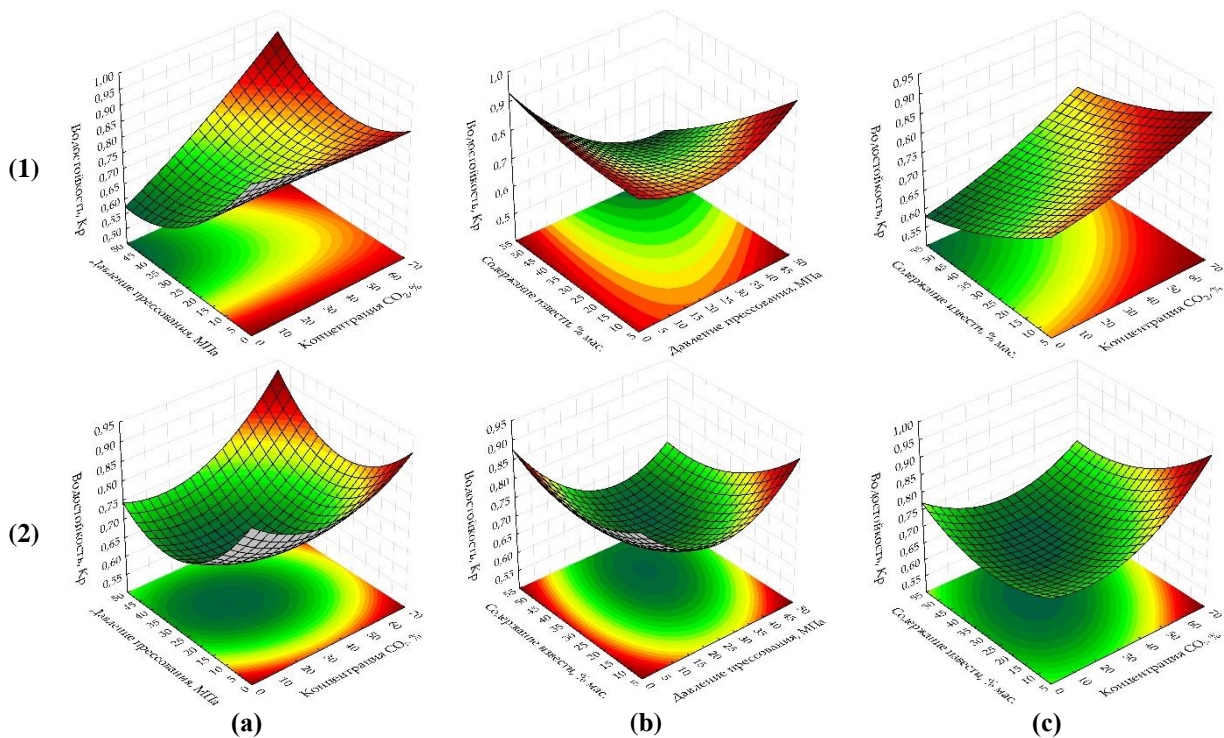


Рис. 7. Поверхности отклика изменения показателя водостойкости опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от: формовочного давления прессования и концентрации CO₂ (a), содержания известковой пыли и формовочного давления прессования (b), содержания известковой пыли и концентрации CO₂ (c) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 7. Response surfaces to changes in the water-resistance of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on: (a) pressing pressure and CO₂ concentration; (b) the lime dust content and pressing pressure; (c) the lime dust content and CO₂ concentration (at zero level of variation of other factors).

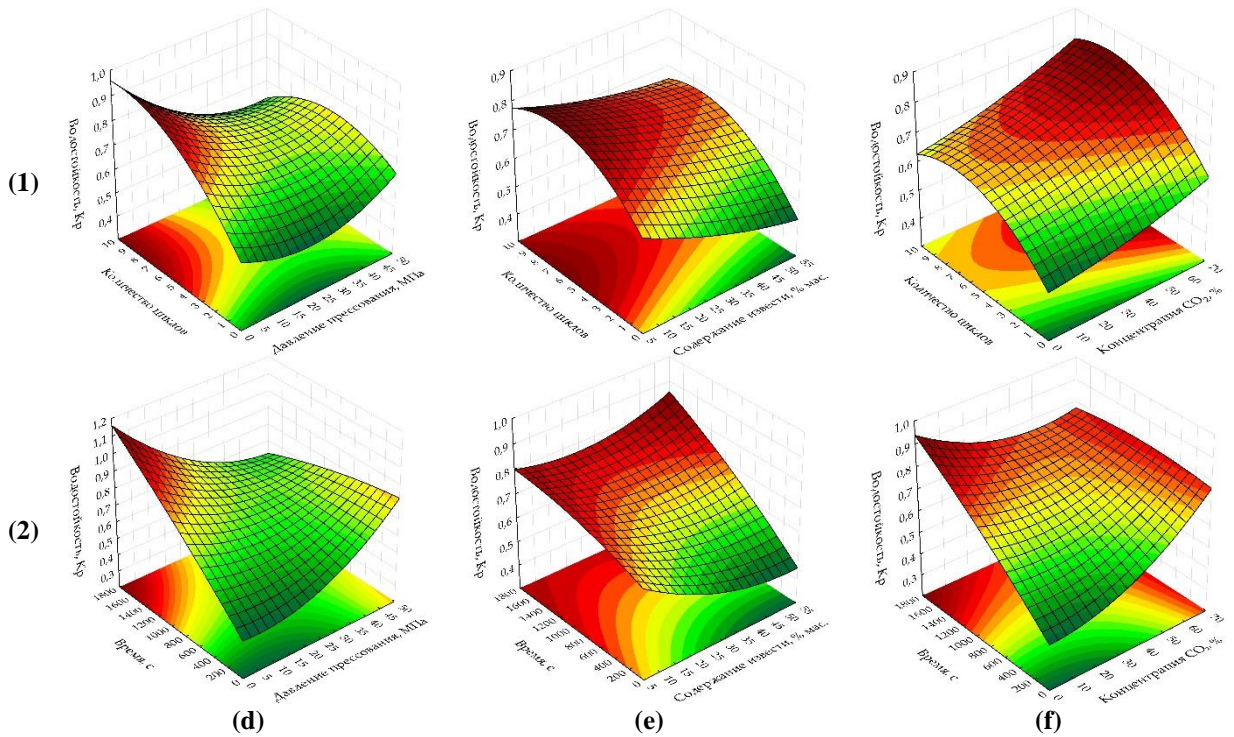


Рис. 8. Поверхности отклика изменения показателя водостойкости опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от количества циклов / времени карбонизации и формовочного давления прессования (а), содержания известковой пыли (б) и концентрации CO₂ (с) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 8. Response surfaces to changes in the water-resistance of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on the number of cycles/time of carbonation and: (a) pressing pressure; (b) lime dust content; (c) CO₂ concentration (at zero level of variation of other factors).

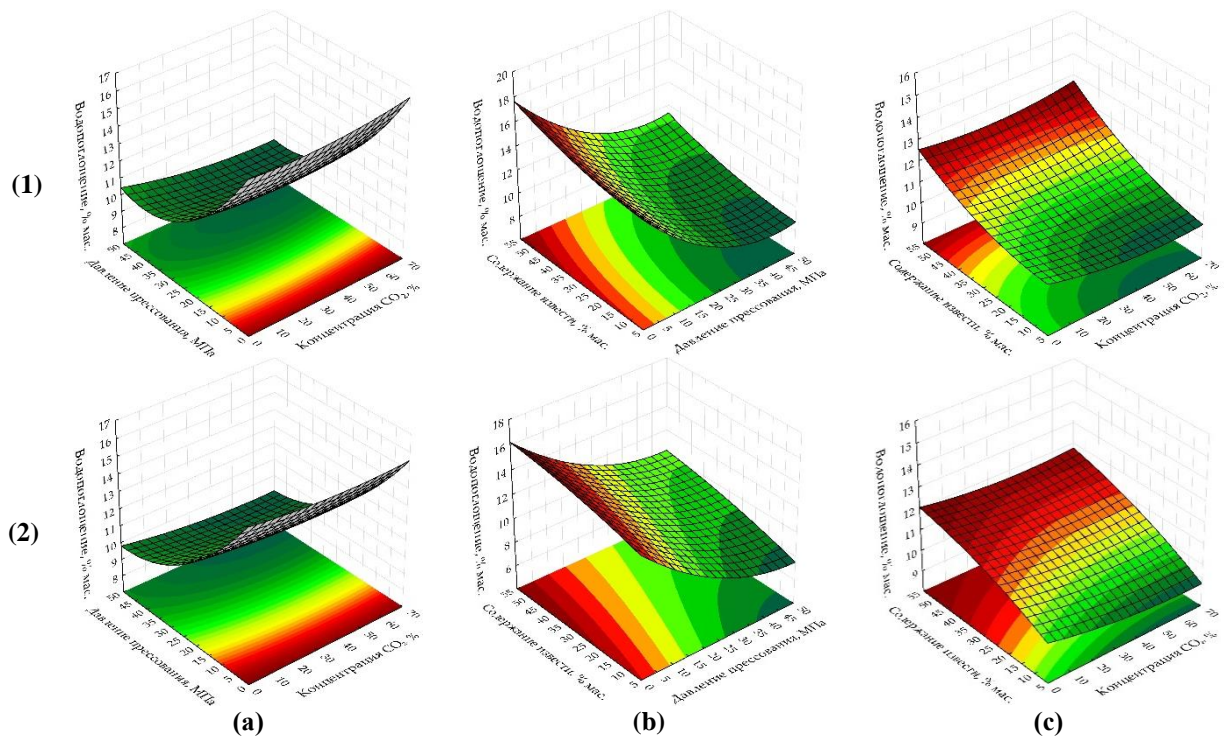


Рис. 9. Поверхности отклика изменения водопоглощения по массе опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от: формовочного давления прессования и концентрации CO₂ (а), содержания известковой пыли и формовочного давления прессования (б), содержания известковой пыли и концентрации CO₂ (с) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 9. Response surfaces of changes in water absorption by mass of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on: (a) the molding pressure and the concentration of CO₂; (b) the content of lime dust and molding pressure; (c) the content of lime dust and the concentration of CO₂ (at zero level of variation of other factors).

Опытно-расчетные данные изменения водопоглощения по массе образцов-цилиндров на основе известковой пыли и мелкодисперсного известняка (см. рис. 9 и 10) показывают, что минимально достижимые показатели этого параметра в зависимости от варьируемых факторов в эксперименте находятся в интервале от 9 до 10 % мас. В отличие от показателя водостойкости, максимальные значения которого достигаются при наименьших усилиях формования опытных образцов, минимальные значения водопоглощения опытных образцов, наоборот, достигаются при максимальных усилиях прессования опытных

образцов. W_m уменьшается также с уменьшением содержания известковой пыли в составе исследуемых образцов, т.е. самого дисперсного сырьевого компонента, создающего мелкие открытые поры в образцах, способствующих миграции воды и их водонасыщения. Изменение режимов принудительной карбонизации опытных образцов не изменяет общих закономерной изменения водопоглощения образцов, но следует отметить, что при статичном режиме при равнозначных условиях варьирования факторов показатели W_m меньше на 1-1,5 % мас.

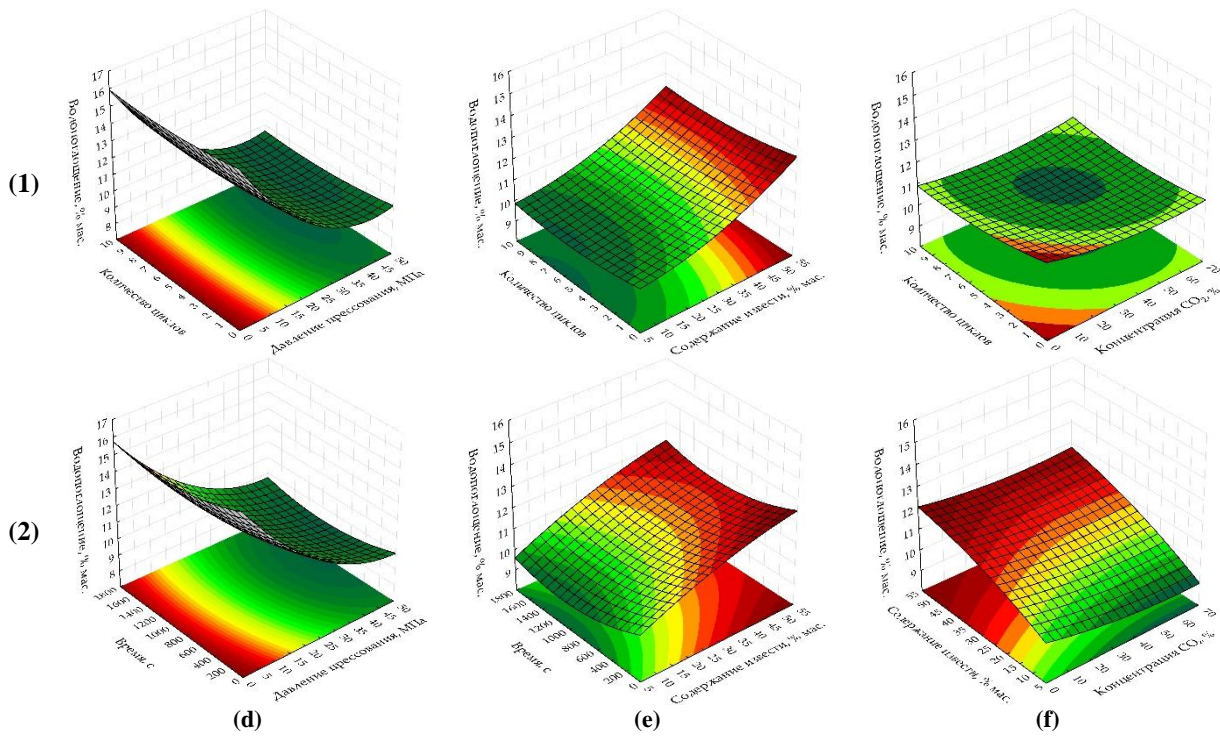


Рис. 10. Поверхности отклика изменения водопоглощения по массе опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от количества циклов / времени карбонизации и формовочного давления прессования (а), содержания известковой пыли (б) и концентрации CO₂ (с) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 10. Response surfaces to changes in water absorption by mass of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on the number of cycles/carbonation time and: (a) pressing pressure; (b) lime dust content; (c) CO₂ concentration (at zero level of variation of other factors).

Анализ поверхностей отклика формирования карбонизированного слоя опытных образцов (см. рис. 11 и 12) показывает, что их характер изменения очень схож с поверхностями отклика изменения водостойкости (см. рис. 7 и 8). Это свидетельствует, что водостойкость материалов, твердеющих за счет принудительной карбонизации, определяет толщина формируемого карбонизированного слоя, по величине которого косвенно можно судить о степени карбонизации известковой составляющей в опытных образцах (см. рис. 13). Величина формируемого

карбонизированного слоя зависит от факторов, определяющих начальную структуру исследуемых известково-известняковых образцов, – содержание известковой пыли и формовочного давления прессования. Так с уменьшением содержания известковой пыли и формовочного давления прессования, т.е. при условиях, когда создается наименее плотная начальная структура материала, образец карбонизируется практически полностью (рис. 13 (а)).

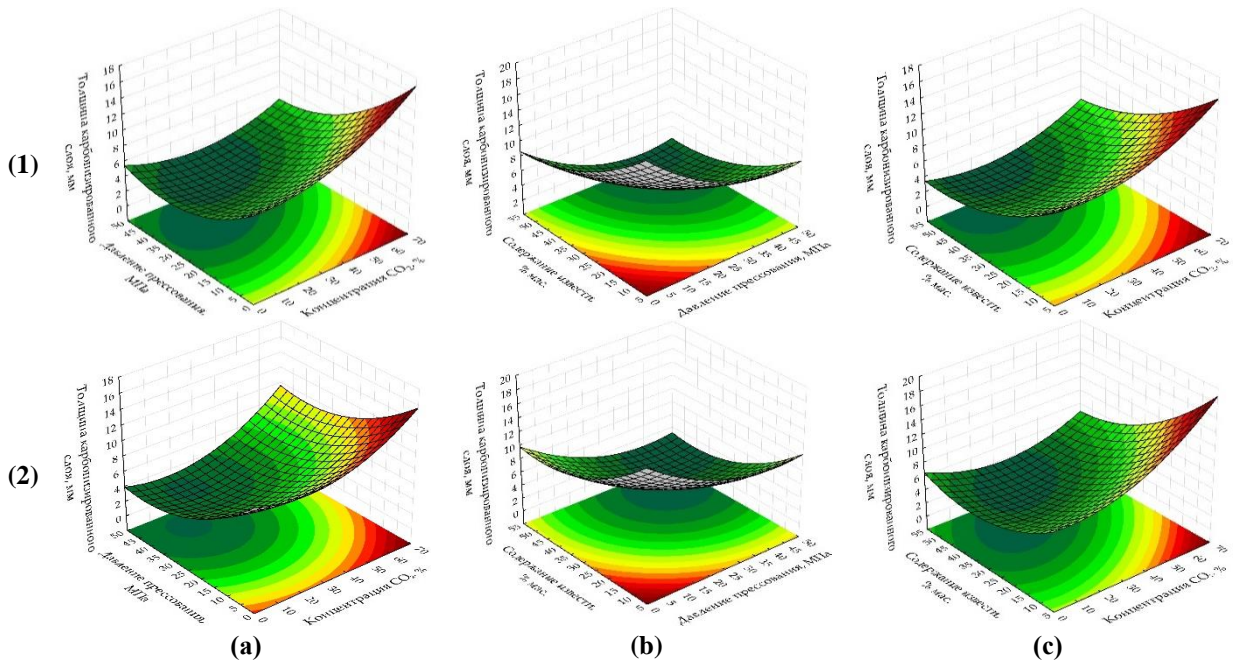


Рис. 11. Поверхности отклика изменения толщины карбонизированного слоя опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от: формовочного давления прессования и концентрации CO_2 (а), содержания известковой пыли и формовочного давления прессования (б), содержания известковой пыли и концентрации CO_2 (с) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 11. Response surfaces to changes in the thickness of the carbonated layer of testing samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on: (a) the molding pressure and the concentration of CO_2 ; (b) the content of lime dust and molding pressure pressing; (c) the content of lime dust and the concentration of CO_2 (at zero level of variation of other factors).

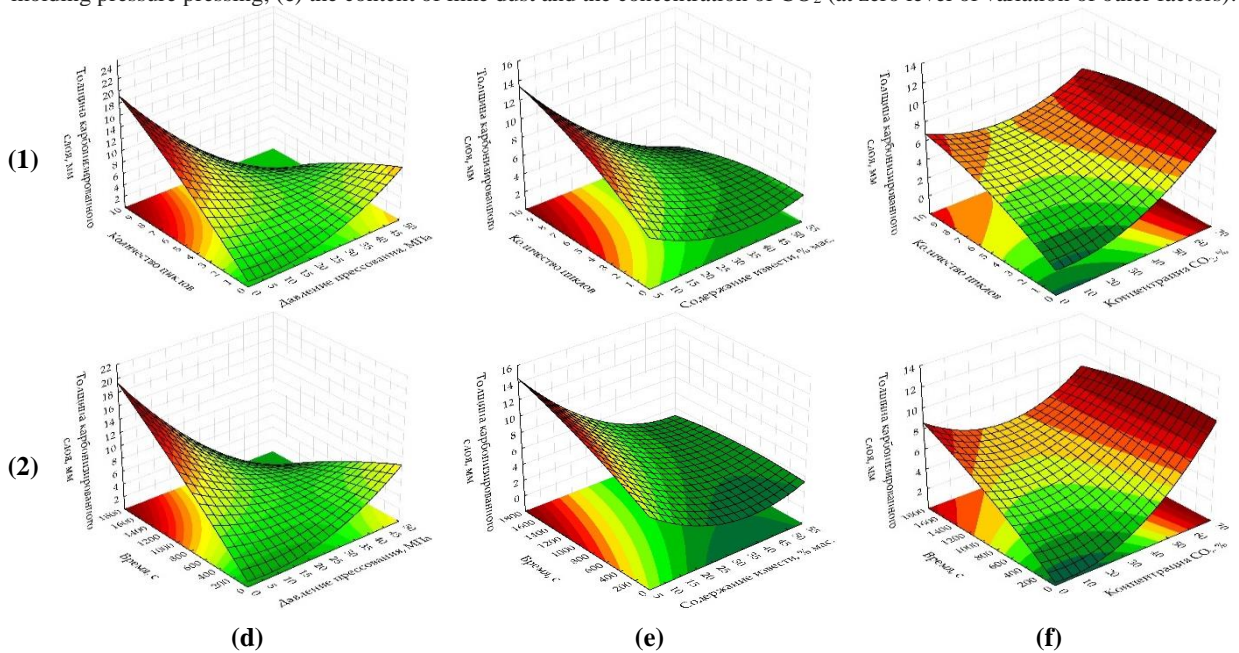


Рис. 12. Поверхности отклика изменения толщины карбонизированного слоя опытных образцов, карбонизированных динамичным (1) и статичным (2) способами в зависимости от количества циклов / времени карбонизации и формовочного давления прессования (а), содержания известковой пыли (б) и концентрации CO_2 (с) при нулевом уровне варьирования остальных факторов.

Fig. 12. Response surfaces to changes in the thickness of the carbonated layer of samples carbonated by dynamic (1) and static (2) methods, depending on the number of cycles/time of carbonation and: (a) forming pressure of pressing; (b) lime dust content; (c) concentration of CO_2 (at zero level of variation of other factors).

Кроме содержания известковой пыли и формовочного давления прессования, формирование карбонизированного слоя в значительной степени зависит от времени принудительной карбонатной обработки образцов-цилиндров и концентрации CO_2 в газо-воздушной

смеси, подаваемой в камеру карбонизации. С увеличением продолжительности карбонизационной обработки и увеличением количества углекислого газа в газо-воздушной смеси карбонизированный слой неизменно увеличивается (см. рис. 12). При этом, абсолютные

значения толщины карбонизированного слоя, формируемого в опытных образцах при динамичном и статичном способе их принудительной карбонизации, практически одинаковы, а главным технологическим фактором, формирующим слой, является время принудительной карбонизации. Несколько увеличенные значения δ , которые наблюдаются у опытных образцов, полученных при статичном режиме карбонизации, можно отнести к более продолжительному контакту образцов с CO_2 за счет их непрерывного выдерживания образцов в газовой среде CO_2 тогда, как при динамичном способе, за счет циклической подачи газовой смеси в камеру карбонизации, общее время контакта образцов с CO_2 было не на много, но все же меньше. На фотографиях на рис. 13 показан карбонизированный слой, образовавшийся в опытных образцах в результате их принудительной карбонизации при разных режимах. Карбонизированный слой определяли на расколотых пополам образцах-цилиндрах нанесением на скол спиртового раствора фенолфталеина. Визуальный осмотр окрашенных фенолфталеином сколов образцов показывает, что

образование карбонатного камня, составляющего карбонизированный слой, начинается с поверхности образцов, постепенно продвигаясь вглубь с диффузионным ограничением углекислого газа, причем толщина слоя не одинакова в приповерхностной области образцов. В нижней части опытных образцов карбонизированный слой практически отсутствует. Это можно объяснить зависимостью процесса карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от влажности. Известно [22,24,27-29], что при высокой влажности системы химическая реакция карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ останавливается. В условиях эксперимента, вода, выделяющаяся в результате интенсивной карбонизации опытных образцов, скапливалась в нижней части и препятствовала прохождению реакции карбонизации в этой области образцов. В этой связи, одним из необходимых условий организации принудительного карбонатного твердения изделий является обеспечение в камерах карбонизации интенсивного удаления влаги, как из образцов, так и из самой камеры, например, «проветриванием» камеры потоком газовой смеси с постоянной концентрацией CO_2 .

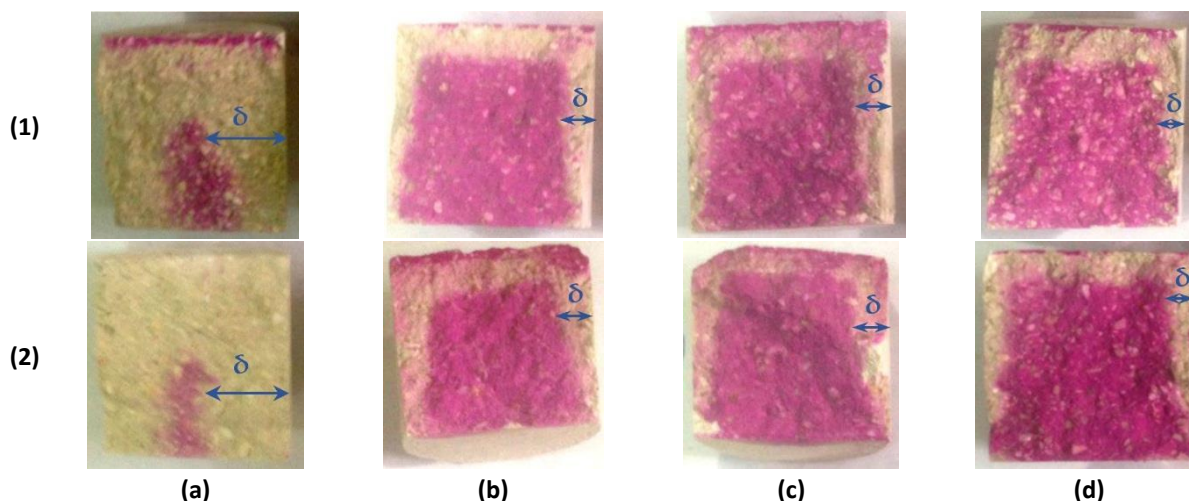


Рис. 13. Толщина карбонизированного слоя опытных образцов, полученных при динамичном (1) и статичном (2) режимах принудительной карбонизации при выполнении эксперимента: точка 7 (а) плана эксперимента; точка 9 (b); точка 16 (c); точка 25 (d).

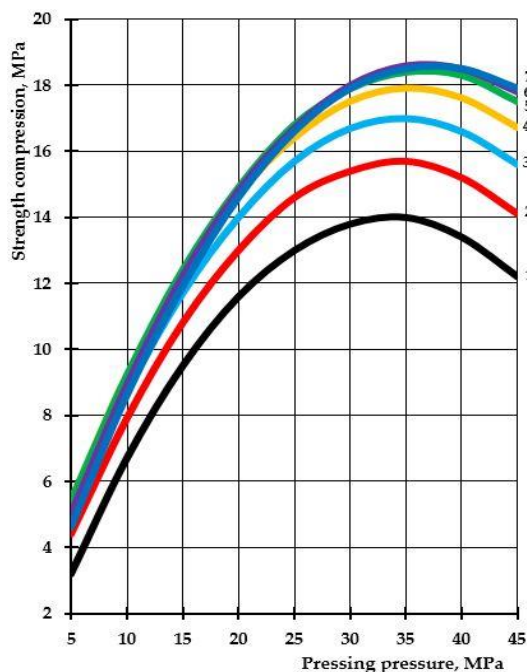
Fig. 13. The thickness of the carbonated layer of testing samples obtained under dynamic (1) and static (2) modes of forced carbonation during the experiment: (a) point 7 of the experiment design; (b); point 9; (c) point 16; (d) point 25.

Визуальный анализ сколов образцов позволил также определить, что при близких значениях величины δ глубина проникновения CO_2 в зависимости от режимов принудительной карбонизации образцов-цилиндров отличается. Так у образцов, карбонизированных динамичным способом, внутренняя не карбонизированная часть после нанесения на нее спиртового раствора фенолфталеина имеет более бледный окрас в сравнении с образцами, карбонизированными статичным способом. Это может свидетельствовать о более глубоком проникании вглубь образца углекислого газа при организации принудительной карбонизации в динамичном (циклическом) режиме.

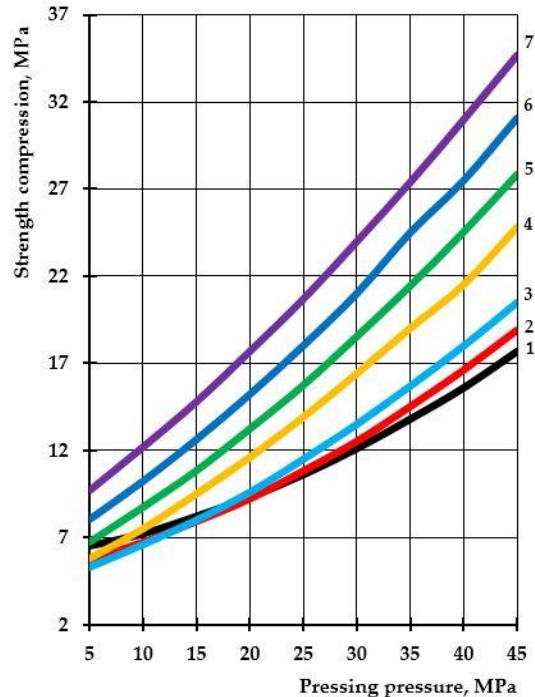
Следует отметить, что несмотря на четкие границы, карбонизированный слой не отслаивается от не закарбонизированной части образца, представляя собой прочный разнородный конгломерат.

Как видно из представленных экспериментально-расчетных результатов исследования различных способов принудительной карбонизации систем, состоящих из отходов содового производства – известковой пыли и мелкодисперсного известняка, и влияния их на формирование основных свойств получаемого строительного материала в зависимости от варьируемых рецептурно-технологических факторов, однозначно интерпретировать их

довольно сложно. Имеет смысл рассмотреть процесс формирования основных свойств материалов карбонатного твердения в зависимости от интенсивности их принудительной карбонизации более комплексно, объединив максимальное количество факторов.



(a)



(b)

Рис. 14. Изменение прочности на сжатие опытных образцов, изготовленных из сырьевой смеси, содержащей 22 % мас. известковой пыли (в пересчете на $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – 10 % мас.), карбонизированных динамичным (а) и статичным (б) способами в течение 5-ти циклов / 900 с, в зависимости от формовочного давления прессования и концентрации CO_2 , %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 65.

Fig. 14. Change in compressive strength of testing samples made from a raw mix containing 22% wt. of lime dust (equivalent to $\text{Ca}(\text{OH})_2$ —10% wt.) carbonated by: (a) dynamic and (b) static methods, during 5 cycles / 900 s, depending on the forming pressure of pressing and concentration of CO_2 , %: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50; 6—60; 7—65.

При динамичном способе принудительного карбонатного твердения (см. рис. 14 (a)) прочность на сжатие опытных образцов увеличивается при увеличении концентрации CO_2 в газо-воздушной смеси до 50 %, дальнейшее увеличение концентрации CO_2 до 65 % практически не влияет на изменение R_c . Прослеживается определенная закономерность зависимости R_c опытных образцов от формовочного давления прессования. Можно предположить, что с дальнейшим повышением концентрации CO_2 прочность на сжатие будет снижаться из-за развивающейся коррозии и растворения новообразованных кристаллов CaCO_3 согласно исследованиям O. Cizer и др. [27, 30-32]. Согласно экспериментальным данным прочность на сжатие растет с увеличением формовочного давления прессования до 33-38 МПа, после чего с увеличением усилия прессования до 45 МПа показатели R_c снижаются, что, на наш взгляд, объясняется более плотной структурой материала, получаемой при столь больших давлениях прессования сырьевой смеси. Следовательно,

требуется более длительная выдержка изделий в среде повышенных концентраций CO_2 . Таким образом, данный факт уменьшения R_c доказывает, что в формировании прочностных показателей прессованных материалов, твердение которых организовано по карбонатному типу, активное участие принимает и карбонизационная составляющая, формирующая будущую структуру искусственного камня из кристаллов кальцита [33-39].

При статичном способе обработки композиций углекислым газом (см. рис. 14 (b)) наблюдается обратная картина. Динамика набора прочности опытными образцами ниже, чем при динамичном способе, однако, абсолютные значения прочностных показателей при сходных варьируемых условиях выше, а сама динамика набора прочности имеет тенденцию к дальнейшему росту, как с увеличением формовочного давления прессования образцов, так и с увеличением концентрации CO_2 в газо-воздушной смеси, подаваемой в камеру карбонизации. Данное явление

показывает, что ускорение реакции карбонизации извести путем активного просачивания CO_2 через образцы, моделируемое в нашем эксперименте в виде динамичного режима карбонизации, во-первых, приводит к резкому образованию в системе большого количества воды, которая закупоривает поры в материале, и затрудняет диффузию CO_2 по порам материала, а во-вторых, может создавать условия для возникновения в системе агрессивной углекислоты и начала растворения и коррозии кристаллов кальцита новообразованной карбонатной структуры [24,27, 30-32].

Оценивая полученные ЭС модели принудительного карбонатного твердения образцов на основе известковой пыли и известняка, можно сделать вывод, что наиболее целесообразным способом организации ускоренного карбонизационного твердения материалов на основе извести, может быть, комбинированный способ искусственной карбонизации, который заключается в создании предварительного разряжения в камере карбонизации, последующей подачи газо-воздушной смеси CO_2 и далее ведение

процесса по статичному режиму, поддерживая заданную концентрацию CO_2 .

Анализ изменения прочности на сжатие в зависимости от содержания известкового вяжущего, формовочного давления прессования и концентрации CO_2 в газо-воздушной смеси при различных способах карбонизации представлен на рисунках 15 и 16.

Динамичный способ карбонизации (рис. 15) показывает, что прочность на сжатие опытных образцов растет с увеличением содержания вяжущего при изменении других факторов. Однако, как уже отмечалось, с увеличением концентрации CO_2 более 40-50 % прочность на сжатие практически не изменяется, причем с ростом формовочного давления прессования повышаются и предельные концентрации CO_2 , при которых R_c практически не изменяется. Так у опытных образцов, изготовленных с усилием прессования 10 и 20 МПа предельная концентрация CO_2 составляет 40 %, а у образцов, спрессованных при 30 и 40 МПа – 60 %.

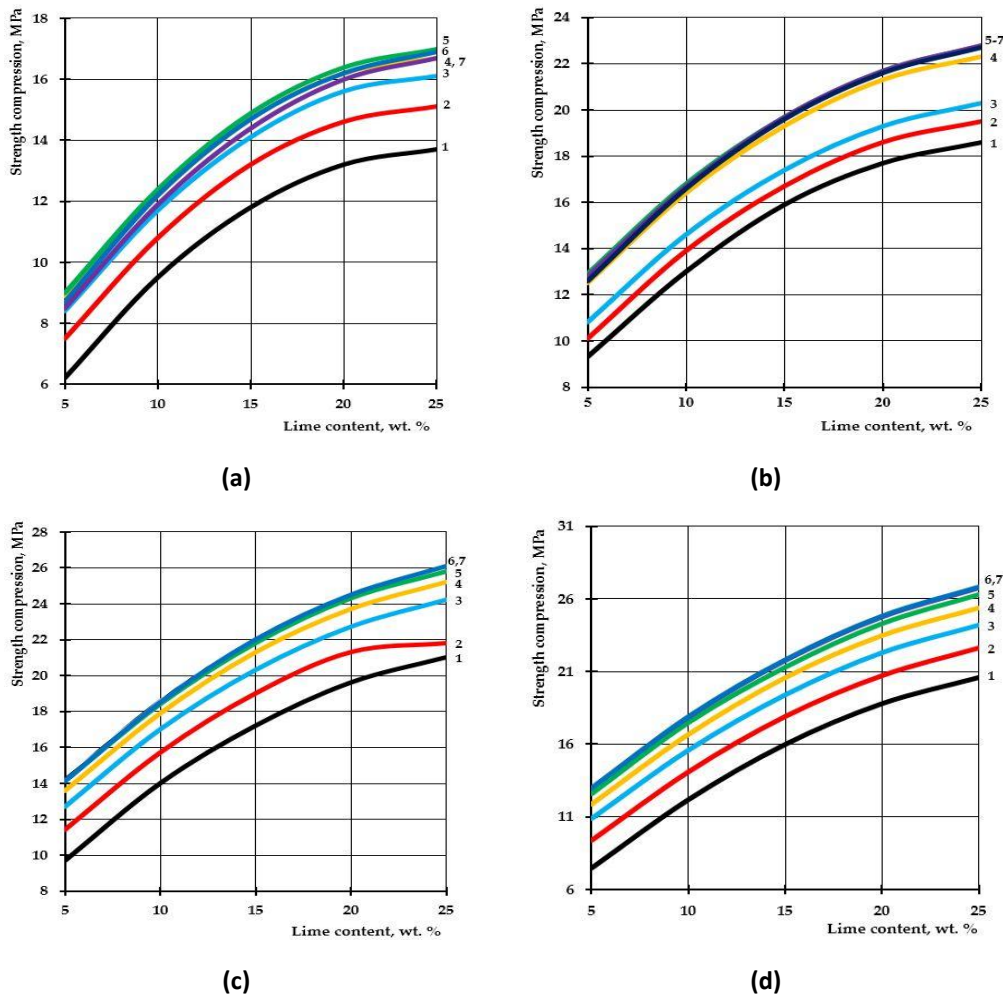


Рис. 15. Изменение прочности на сжатие опытных образцов, изготовленных при формовочном давлении прессования 10 (а), 20 (б), 30 (с) и 40 (д) МПа, карбонизированных динамичным способом после 5-ти циклов карбонизации, в зависимости от содержания в составе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и концентрации CO_2 , %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 65.
Fig. 15. Variation in compressive strength of testing samples manufactured at pressing pressure of: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40 MPa. Samples carbonated by dynamic method after five cycles of carbonation, depending on the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and concentration of CO_2 , %: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50; 6—60; 7—65.

В условиях статичной карбонизации (рис. 16) у опытных образцов с увеличением содержания в их составе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 15 % мас. наблюдается некоторое снижение прочности на сжатие, с увеличением содержания извести в составе прочность увеличивается. Нам представляется, что это погрешность расчета программы. Прочность при содержании гидроксида кальция в формовочных смесях в пределах 5-15 % мас.

изменяется незначительно, а с увеличением содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составах более 15 % мас. прочность заметно растет. Необходимо отметить, что прочность на сжатие образцов, карбонизированных статическим способом, при повышенных давлениях прессования (гиперпрессовании) более 30 МПа, выше на 25-35 % аналогичных образцов, полученных динамичным способом карбонизации.

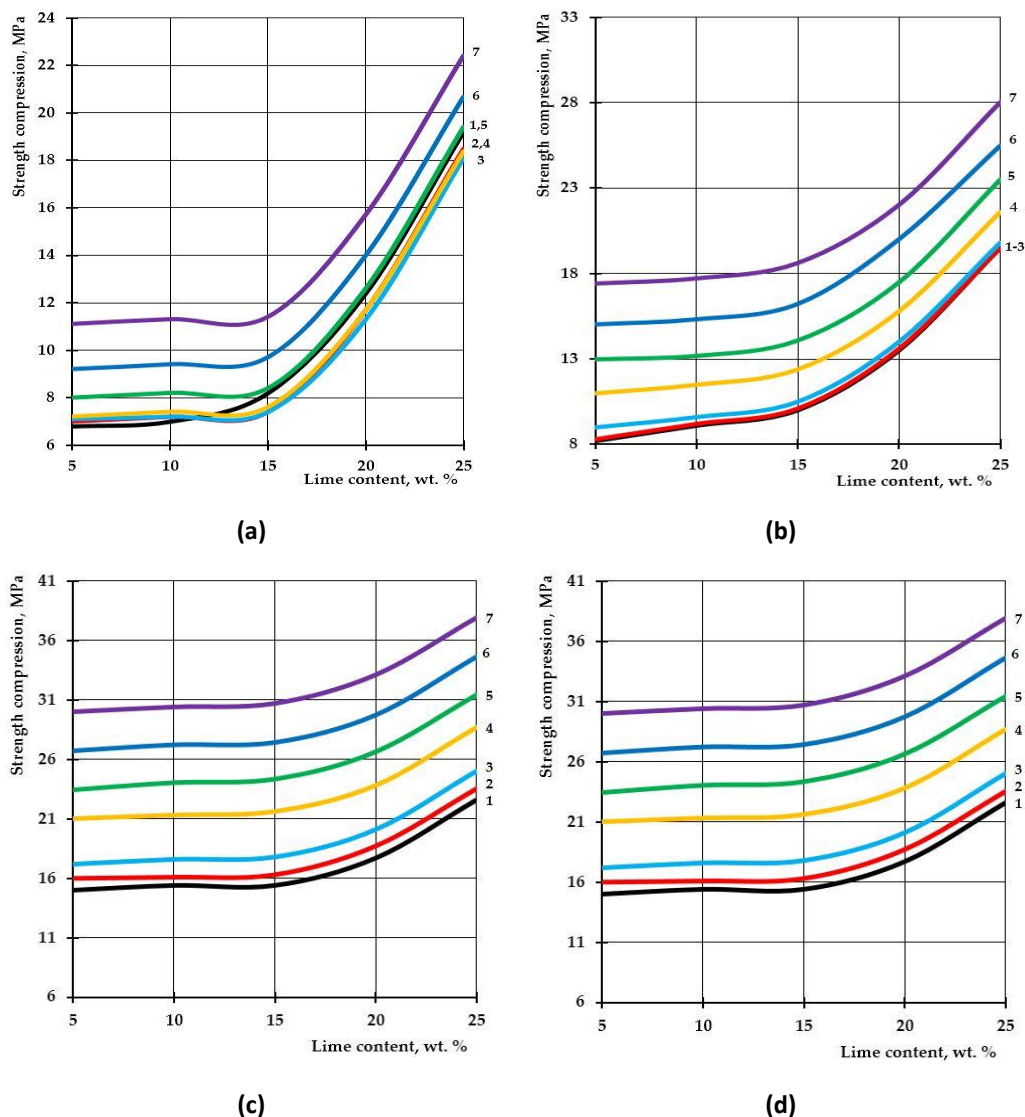


Рис. 16. Изменение прочности на сжатие опытных образцов, изготовленных при формовочном давлении прессования 10 (a), 20 (b), 30 (c) и 40 (d) МПа, карбонизированных статическим способом в течении 900 с, в зависимости от содержания в составе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и концентрации CO_2 , %: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50; 6 – 60; 7 – 65.

Fig. 16. Variation in the compressive strength of testing samples manufactured at pressing pressure of: (a) 10; (b) 20; (c) 30; (d) 40 MPa. Samples carbonated by static method during 900 s, depending on the content of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and concentration of CO_2 , %: 1—10; 2—20; 3—30; 4—40; 5—50; 6—60; 7—65.

Исследование влияния количества циклов при динамичном способе карбонизации на изменение прочности на сжатие опытных образцов, представленное на рисунке 17, показывает, что, в целом, прочность растет равно как с увеличением количества циклов карбонизации, так и с увеличением количества известкового вяжущего в составе композиций. Однако, следует заметить, что

характер роста R_c такой, что при увеличении количества циклов (более 5) и формовочного давления прессования рост прочности на сжатие несколько замедляется по причине затрудненного доступа CO_2 к частицам $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в глубинных слоях образца из-за блокирующего поры материала воды, выделяющейся в ходе реакции карбонизации $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

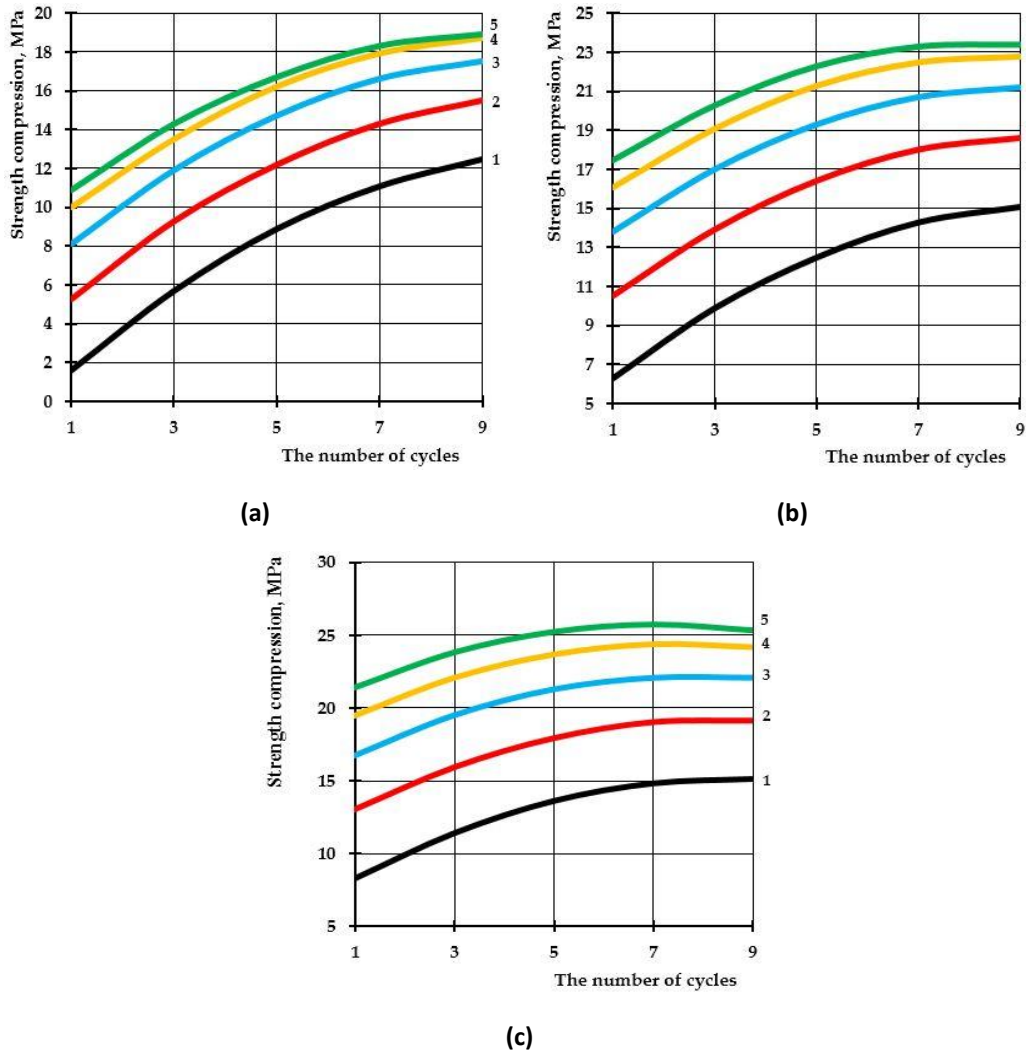


Рис. 17. Изменение предела прочности при сжатии опытных образцов, изготовленных полусухим прессованием при давлении прессования 15 (а), 25 (б) и 35 (с) МПа, карбонизированных динамичным способом в газо-воздушной среде с 40 % концентрацией CO₂, в зависимости от количества циклов карбонизации и содержания извести в составе сырьевой смеси, % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25.

Fig. 17. Change in compression strength of testing samples produced by semi-dry pressing at pressing pressure: (a) 15; (b) 25; (c) 35 MPa. Samples carbonated by the dynamic method in gas and air environment with 40% concentration of CO₂, depending on the number of carbonation cycles and lime content in the raw mix, % wt.: 1—5; 2—10; 3—15; 4—20; 5—25.

Прочность на сжатие образцов при статичном способе карбонизации (рис.18) в отличие от динамического способа, напротив, с увеличением времени обработки их углекислотной средой увеличивается и к 1620 с при содержании извести 25 % мас. и формовочного давления прессования

35 МПа составляет 37,3 МПа, что превышает прочность на сжатие образцов, полученных при сходных условиях, карбонизация которых протекала в динамичных условиях подачи CO₂ более, чем на 45 %.

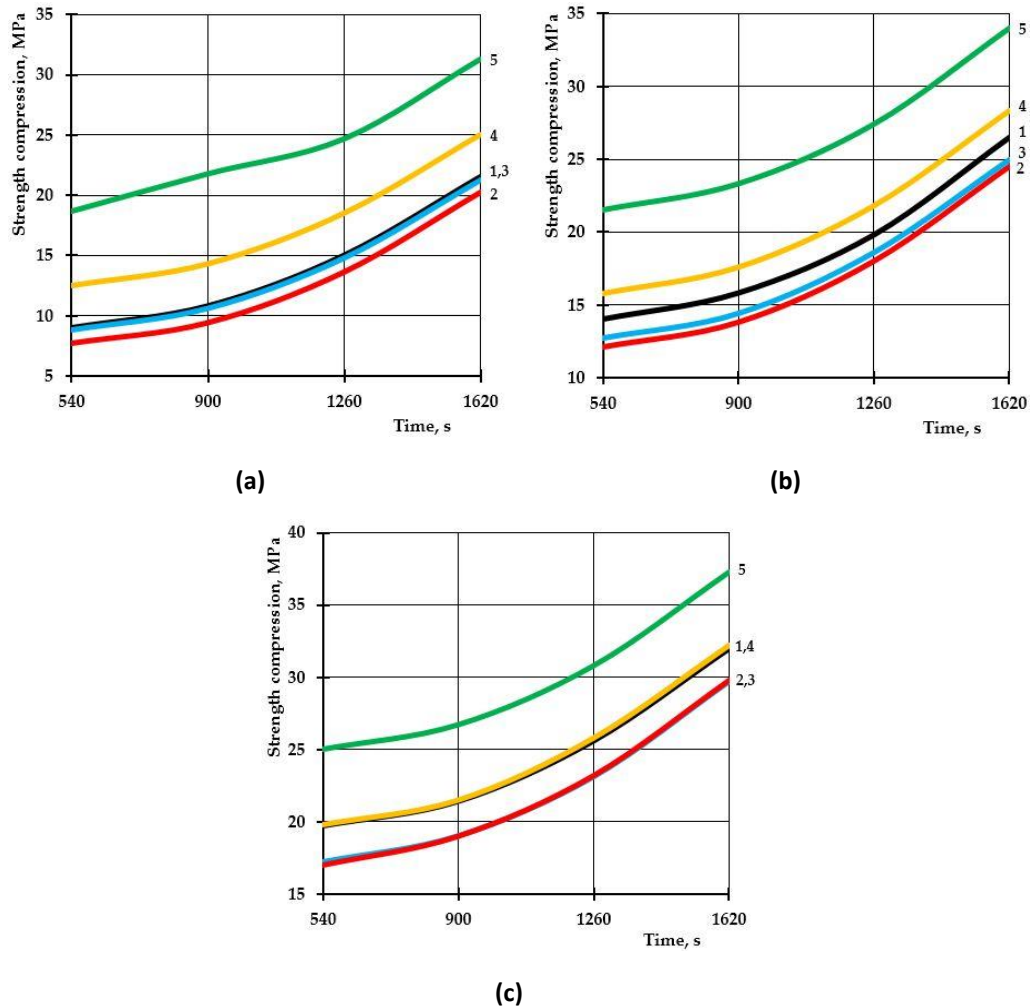


Рис. 18. Изменение предела прочности при сжатии опытных образцов, изготовленных полусухим прессованием при давлении прессования 15 (а), 25 (б) и 35 (в) МПа, карбонизированных статичным способом в газо-воздушной среде с 40 % концентрацией CO_2 , в зависимости от времени карбонизации и содержания извести в составе сырьевой смеси, % мас.: 1 – 5; 2 – 10; 3 – 15; 4 – 20; 5 – 25.

Fig. 18. Variation of compressive strength limit of testing samples produced by semi-dry pressing at pressing pressure: (a) 15; (b) 25; (c) 35 MPa. Samples carbonated by the static method in gas and air environment with 40% concentration of CO_2 , depending on carbonation time and lime content in the raw mix, % wt.: 1—5; 2—10; 3—15; 4—20; 5—25.

Формирование водостойкости материалов на основе извести карбонизационного твердения, как видно из полученных результатов, зависит от образования карбонизированного слоя, утолщению которого способствует увеличение концентрации и обработки образцов в средах с повышенной концентрацией CO_2 . Увеличение таких факторов, как формовочное давление формования и содержание известковой составляющей в составе образцов, напротив, уменьшают толщину карбонизированного слоя, главным образом, из-за образующейся более плотной начальной структуры материала, препятствующей диффузии CO_2 [35, 40-42].

Водопоглощение по массе карбонизированных образцов в наибольшей степени определяет формовочное давление прессования, с увеличением которого показатель водопоглощения снижается. Повышение концентрации CO_2 и количества циклов карбонизации также уменьшают водопоглощение

образцов, а увеличение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в составе сырьевой смеси повышает показатель W_m карбонизированного материала, ухудшая его гидрофизические свойства.

Как было установлено при анализе результатов исследований, водостойкость опытных образцов зависит от степени карбонизации известкового вяжущего, которую может косвенно характеризовать карбонизированный слой образцов. На рисунке 19 представлена графическая зависимость показателя водостойкости K_s от толщины карбонизированного слоя, δ , из которой видно, что материал приобретает свойства водостойкого ($K_p \geq 0,8$) при $\delta \geq 9$ мм.

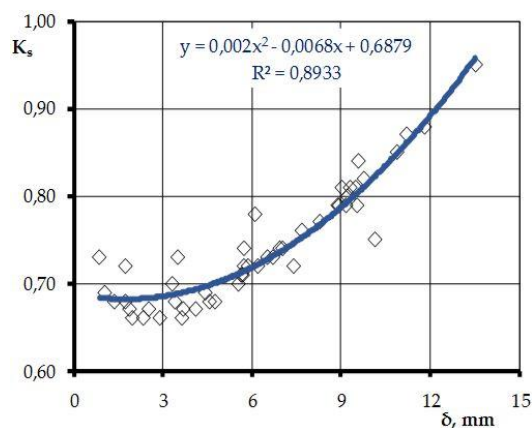


Рис. 19. Зависимость водостойкости от толщины карбонизированного слоя известково-известняковых образцов-цилиндров полусухого прессования на основе известковой пыли, полученных при 5-ти циклах карбонизации в среде 40 % концентрации CO₂.

Fig. 19. Dependence of water resistance, R_s , on the thickness of the carbonated layer of lime-liming cylinder samples of semi-dry pressing on the basis of lime dust, obtained at 5 cycles of carbonation in the environment, with 40% concentration of CO₂.

Результаты настоящих исследований показали, что применение ускоренных способов карбонизации материалов на основе вяжущего компонента, содержащего Ca(OH)₂, не эффективно при высоких концентрациях углекислого газа в камере карбонизации (более 50 %). Оптимальными концентрациями CO₂ в газо-воздушных смесях, применяемых для получения строительных материалов и изделий принудительного карбонатного твердения, можно считать 30-40 %. Примерно такая концентрация углекислого газа содержится, например, в печных и дымовых газах шахтных известковых печей и тепловых электростанций, работающих на каменном угле. Учитывая тот факт, что при высоких концентрациях CO₂ в структуре принудительно карбонизируемого материала развиваются дефекты, более целесообразным является увеличение времени карбонизации.

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований динамичного и статичного режимов карбонизации опытных образцов на основе известковой пыли и мелкодисперсного известняка установлено, что динамичный режим значительно ускоряет процесс карбонизации на начальном этапе, но более

экспериментально установлено, что наиболее эффективным способом организации ускоренного карбонизационного твердения строительных материалов и изделий, получаемых способом полусухого прессования смесей на основе известкостержащего вторичного сырья и мелкодисперсного известняка, является комбинированный способ карбонизации, совмещающий в себе принципы динамичного и статичного способов, сущность которого заключается в создании предварительного разряжения в карбонизационной камере, последующей подачей в нее углекислотную газо-воздушную смесь и дальнейшую карбонизацию в

статичном режиме, поддерживая постоянную концентрацию CO₂ в камере карбонизации в пределах 30-40 %, что соответствует концентрации CO₂ в печных и дымовых газах шахтных известковых печей и тепловых электростанций, работающих на каменном угле. Одним из необходимых условий осуществления процесса принудительной карбонизации при производстве строительных материалов и изделий карбонатного твердения является обеспечение в камерах карбонизации интенсивного удаления влаги, как из образцов, так и из самой камеры, например, «протравливанием» камеры потоком газо-воздушной смеси с постоянной концентрацией CO₂.

Исследования выполнены при финансовой поддержке внутривузовского гранта Крымского федерального университета имени В.И. Вернадского в рамках научного проекта No. ВГ01/2020.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Gartner E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements // Cement and Concrete Research. – 2004. – Volume 34, Issue 9. – Pp. 1489-1498. DOI:
- Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // Cement and Concrete Research. – 2018. – Vol. 114. – Pp. 2-26.
- Li C., Nie Z., Cui S., Gong X., Wang Z., Meng X. The life cycle inventory study of cement manufacture in China // Journal of Cleaner Production. – 2014. – Volume 72 (1). – Pp. 204-211.
- Shi C., Jimenez A.F., Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement // Cement and Concrete Research. – 2011. – Volume 41(7). – Pp. 750-763.
- Mote C., Dowling J., Zhou J. The power of an idea: the international impacts of the grand challenges for engineering // Engineering. – 2016. – Volume 2. – Pp. 4-7.

6. Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G. et al. // Cement and carbon emissions. *Mater Struct.* – 2014. – 47. 1055-1065.
7. U.S. Patent No. 9,868,667, «Bonding Element, Bonding Matrix and Composite Material Having the Bonding Element and Method of Manufacturing Thereof».
8. Amoureux J., Siffert P., Massue J.P., Cavadias S., Trujillo B., Hashimoto K., Rutberg P., Dresvin S., Wang X. Carbon dioxide: a new material for energy storage // *Progress in Natural Science: Materials International.* – 2014. – Volume 24. – Pp. 295-304.
9. Yootaek Kim and Kyongwoo Lee. Mechanical properties of non-cement mortars fabricated under supercritical carbonation conditions without alkali activators and composed of fly ash and fused waste slag // *Materials Today: Proceedings.* – 2016. – Volume 3. – Pp. 381-390.
10. Damyanti Badagha, Modhera C.D., Grade M. Concrete using industrial waste to minimize cement content incorporating CO₂ emission concept: an experimental investigation // *Materials Today: Proceedings.* – 2017. – Volume 4. – Pp. 9768-9772.
11. Humbert P. S., Castro-Gomes J. P., Savastano H. Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: Optimal conditions and potential applications. *Construction and Building Materials.* – 2019. – Volume 210. – Pp. 413-421.
12. Ghouleh Z., Guthrie R., Shao Y. High-strength KOBM steel slag binder activated by carbonation // *Construction and Building Materials.* – 2015. – Volume 99. – Pp. 175-183.
13. Huang H., Wang T., Kolosz B., Andresen J. and etc. Life-cycle assessment of emerging CO₂ mineral carbonation-cured concrete blocks: Comparative analysis of CO₂ reduction potential and optimization of environmental impacts // *Journal of Cleaner Production.* – 2019. – Volume 241. – Article 118359.
14. Ghouleh Z., Guthrie R., Shao Y. Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete // *Journal of CO₂ Utilization.* – 2017. – Volume 18. – Pp. 125-138.
15. Lyubomirskiy N., Bakhtin A., Bakhtina T. Physicochemical principles of CO₂ sequestration in building materials based on nepheline slime // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (MSE).* – 2018. – Volume 463. – Article 032065.
16. Bakhtina T., Lyubomirskiy N., Bakhtin A. Dolomite binding materials with low CO₂ emission // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – Volume 19. – No 5. – Pp. 1998-2004.
17. Бикбулатов И.Х., Насыров Р.Р., Даминев Р.Р., Бакиев А.Ю. Способ утилизации основного отхода производства кальцинированной соды // *Электронный научный журнал «Нефтегазовое дело».* – 2 (2007). – 1-16.
18. Курбангалеев М.Х., Хасанова А.А., Янбеков Л.Ф. Использование твердых отходов производства соды в качестве сырья для товарной продукции // *Сборник статей Города России: проблемы строительства, инженерии, ландшафтного дизайна и экологии.* – 2015. – С. 59-62.
19. Джандулаева М.С., Алиева Ж.А., Холмухаматова Ф.Н. Использование карбонатных отходов содового производства в качестве сырья при производстве силикатного кирпича // *Universum: Технические науки.* – 2018. – № 12. С. 77-80.
20. Lyubomirskiy N.V., Nikolaenko V.V., Nikolaenko E.Y. Changes in the physicochemical properties of materials of carbonate hardening on the basis of lime and lime stone systems with the course of time // *Materials Today: Proceedings.* – 2019. – Volume 19. – No 5. – Pp. 1917-1921.
21. Lyubomirskiy N., Fic S., Fedorkin S.I. Investigation of Physical and Mechanical Properties of Construction Materials of Forced Carbonate Hardening // *Materials Science Forum.* – 2018 – Volume 931 – Pp. 475-480.
22. Lyubomirskiy N., Bakhtina T., Bakhtin A., Fedorkin S. The carbonate hardening lime construction material properties formation during their long-term storage and use under normal conditions // *Materials Science Forum.* – 2019. – Volume 974. – Pp. 187-194.
23. Ukraine Patent 28051, «Device for studying the carbonation process», N. Lyubomirskiy, S. Fedorkin, T. Loktionova (Bakhtina), A. Bakhtin.
24. Lyubomirskiy N.V., Fedorkin S.I., Bakhtin A.S., Bakhtina T.A. Structuring of composite systems based on lime harden through carbonation and secondary limestone raw materials // *Malaysian Construction Research Journal (MCRJ).* – 2017. – Volume 23. – No 3 – Pp. 15-26.
25. Налимов В.В., Чернова Н.А. Статистические методы планирования экстремальных экспериментов. – Москва: Наука. – 1965. – 340 с.
26. Ермаков С.М., Джигкявский А.А. Математическая теория оптимального эксперимента. – Москва: Наука. – 1987. – 318 с.
27. Cizer O., K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert. Crystal morphology of precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. In *Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering*, 1–3 October 2008, Rome, Italy. – Pp. 149–158.
28. De Silva P., Bucea L., Moorehead D.R., Sirivivatnanon V. Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure // *Cement & Concrete Composites.* – 2006. – No. 28 – Pp. 613–620.
29. Van Balen K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature // *Cement & Concrete Research.* – 2005. – Volume 35, Issue 4 – Pp. 647-657.
30. Duygu Ergenç, Rafael Fort Accelerating carbonation in lime-based mortar in high CO₂ environments // *Construction and Building Materials.* – 2018. – Volume 188. – Pp. 314-325.
31. Liwu Mo, Feng Zhang, Daman K. Panesar, Min Deng Development of low-carbon cementitious materials via carbonating Portland cement–fly ash–magnesia blends under various curing scenarios: a comparative study // *Journal of Cleaner Production* – 2017. – Volume 163. – Pp. 252-261.
32. Shamsad Ahmad et al. Effects of carbonation

pressure and duration on strength evolution of concrete subjected to accelerated carbonation curing // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Volume 136. – Pp. 565-573.

33. A. Moropoulou et al. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries // *Cement and Concrete Composites*. – 2005. – Vol. 27. Issue 2. – P.p. 289-294.

34. Tiefeng Chen, Xiaojian Gao. Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2019. – Volume 34. – Pp. 74-86.

35. Pedro S. Humbert, João Castro-Gomes. CO₂ activated steel slag-based materials: A review // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Volume 208. – Pp. 448-457.

36. Liwu Mo, Feng Zhang, Min Deng. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing // *Cement and Concrete Research*. – 2016. – Volume 88. – Pp. 217-226.

37. Liu Qian, Liu Jiexiang, Qi Liqian. Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Volume 124. – Pp. 999-1006.

38. Tao Wang et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate // *Chemical Engineering Journal*. – 2017. – Volume 323. – P.p. 320-329.

39. Özlem Cizer, Koen Van Balen, Jan Elsen, Dionys Van Gemert Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation // *Construction and Building Materials*. – 2012. – Volume 35 – Pp. 741-751.

40. Robert M. Lawrence et al. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars // *Cement and Concrete Research*. – 2007. – Volume 37. Issue 7. – Pp. 1059-1069.

41. T.A. Plekhanova, J. Keriene, A. Gailius, G.I. Yakovlev. Structural, physical and mechanical properties of modified wood–magnesia composite – *Construction and Building Materials*. – 2007. – Volume 21. Issue 9. – Pp. 1833-1838.

42. L.Pu, C. Unluer. Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes // *Construction and Building Materials*. – 2016. – Volume 120. – Pp. 349-363.

REFERENCES

1. Gartner E. Industrially interesting approaches to “low-CO₂” cements // *Cement and Concrete Research*. – 2004. – Volume 34, Issue 9. – Pp. 1489-1498. DOI:

2. Karen L. Scrivener, Vanderley M. John, Ellis M. Gartner. Eco-efficient cements: Potential economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry // *Cement and Concrete Research*. – 2018. – Vol. 114. – Pp. 2-26.

3. Li C., Nie Z., Cui S., Gong X., Wang Z., Meng X. The life cycle inventory study of cement manufacture in China // *Journal of Cleaner Production*. – 2014. – Volume 72 (1). – Pp. 204-211.

4. Shi C., Jimenez A.F., Palomo A. New cements for the 21st century: the pursuit of an alternative to Portland cement // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – Volume 41(7). – Pp. 750-763.

5. Mote C., Dowling J., Zhou J. The power of an idea: the international impacts of the grand challenges for engineering // *Engineering*. – 2016. – Volume 2. – Pp. 4-7.

6. Barcelo, L., Kline, J., Walenta, G. et al. // *Cement and carbon emissions. Mater Struct*. – 2014. – 47. 1055-1065.

7. U.S. Patent No. 9,868,667, «Bonding Element, Bonding Matrix and Composite Material Having the Bonding Element and Method of Manufacturing Thereof».

8. Amoureux J., Siffert P., Massue J.P., Cavadias S., Trujillo B., Hashimoto K., Rutberg P., Dresvin S., Wang X. Carbon dioxide: a new material for energy storage // *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2014. – Volume 24. – Pp. 295-304.

9. Yootaek Kim and Kyongwoo Lee. Mechanical properties of non-cement mortars fabricated under supercritical carbonation conditions without alkali activators and composed of fly ash and fused waste slag // *Materials Today: Proceedings*. – 2016. – Volume 3. – Pp. 381-390.

10. Damyanti Badagha, Modhera C.D., Grade M. Concrete using industrial waste to minimize cement content incorporating CO₂ emission concept: an experimental investigation // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Volume 4. – Pp. 9768-9772.

11. Humbert P. S., Castro-Gomes J. P., Savastano H. Clinker-free CO₂ cured steel slag based binder: Optimal conditions and potential applications. *Construction and Building Materials*. – 2019. – Volume 210. – Pp. 413-421.

12. Ghouleh Z., Guthrie R., Shao Y. High-strength KOBM steel slag binder activated by carbonation // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Volume 99. – Pp. 175-183.

13. Huang H., Wang T., Kolosz B., Andresen J. and etc. Life-cycle assessment of emerging CO₂ mineral carbonation-cured concrete blocks: Comparative analysis of CO₂ reduction potential and optimization of environmental impacts // *Journal of Cleaner Production*. – 2019. – Volume 241. – Article 118359.

14. Ghouleh Z., Guthrie R., Shao Y. Production of carbonate aggregates using steel slag and carbon dioxide for carbon-negative concrete // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2017. – Volume 18. – Pp. 125-138.

15. Lyubomirskiy N., Bakhtin A., Bakhtina T. Physicochemical principles of CO₂ sequestration in building materials based on nepheline slime // *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering (MSE)*. – 2018. – Volume 463. – Article 032065.

16. Bakhtina T., Lyubomirskiy N., Bakhtin A. Dolomite binding materials with low CO₂ emission //

Materials Today: Proceedings. – 2019. – Volume 19. – No 5. – Pp. 1998-2004.

17. Bikbulatov I.Kh., Nasyrov R.R., Daminov R.R., Voronin A.Yu. Method of utilization of the main waste of soda ash production // Electronic scientific journal Oil and gas business. – 2 (2007). – Pp. 1-16.

18. Kurbangaleev M.H., Khasanova A.A., Yanbekov L.F. The use of solid waste soda production as a raw material for commercial products // Collected papers Cities of Russia: problems of construction, engineering, landscaping and ecology. – 2015. – Pp. 59-62.

19. Dzhandullaeva M., Adilova M., Aliyeva Z., Kholmukhamatova F. The use of carbonate waste soda production as a raw material in the production of silicate bricks // Universum: Technical Sciences. – 2018. – Volume 12. – Pp. 77-80.

20. Lyubomirskiy N.V., Nikolaenko V.V., Nikolaenko E.Y. Changes in the physicochemical properties of materials of carbonate hardening on the basis of lime and lime stone systems with the course of time // Materials Today: Proceedings. – 2019. – Volume 19. – No 5. – Pp. 1917-1921.

21. Lyubomirskiy N., Fic S., Fedorkin S. Investigation of Physical and Mechanical Properties of Construction Materials of Forced Carbonate Hardening // Materials Science Forum. – 2018 – Volume 931 – Pp. 475-480.

22. Lyubomirskiy N., Bakhtina T., Bakhtin A., Fedorkin S. The carbonate hardening lime construction material properties formation during their long-term storage and use under normal conditions // Materials Science Forum. – 2019. – Volume 974. – Pp. 187-194.

23. Ukraine Patent 28051, «Device for studying the carbonation process», N. Lyubomirskiy, S. Fedorkin, T. Loktionova (Bakhtina), A. Bakhtin.

24. Lyubomirskiy N.V., Fedorkin S.I., Bakhtin A.S., Bakhtina T.A. Structuring of composite systems based on lime harden through carbonation and secondary limestone raw materials // Malaysian Construction Research Journal (MCRJ). – 2017. – Volume 23. – No 3 – Pp. 15-26.

25. Nalimov V.V., Chernova N.A. Statistical methods of planning extreme experiments. – Moscow: Nauka. – 1965. – 340 p.

26. Ermakov S.M., Jigkyavskiy A.A. The mathematical theory of optimal experiment. – Moscow: Nauka. – 1987. – 318 p.

27. Cizer O., K. Van Balen, J. Elsen, D. Van Gemert. Crystal morphology of precipitated calcite crystals from accelerated carbonation of lime binders. In Proceedings of the 2nd International Conference on Accelerated Carbonation for Environmental and Materials Engineering, 1–3 October 2008, Rome, Italy. – Pp. 149–158.

28. De Silva P., Bucea L., Moorehead D.R., Sirivatnanon V. Carbonate binders: Reaction kinetics, strength and microstructure // Cement & Concrete Composites. – 2006. – No. 28 – Pp. 613–620.

29. Van Balen K. Carbonation reaction of lime, kinetics at ambient temperature // Cement & Concrete Research. – 2005. – Volume 35, Issue 4 – Pp. 647-657.

30. Duygu Ergenç, Rafael Fort Accelerating carbonation in lime-based mortar in high CO₂ environments // Construction and Building Materials. – 2018. – Volume 188. – Pp. 314-325.

31. Liwu Mo, Feng Zhang, Daman K. Panesar, Min Deng Development of low-carbon cementitious materials via carbonating Portland cement–fly ash–magnesia blends under various curing scenarios: a comparative study // Journal of Cleaner Production – 2017. – Volume 163. – Pp. 252-261.

32. Shamsad Ahmad et al. Effects of carbonation pressure and duration on strength evolution of concrete subjected to accelerated carbonation curing // Construction and Building Materials. – 2017. – Volume 136. – Pp. 565-573.

33. A. Moropoulou et al. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries // Cement and Concrete Composites. – 2005. – Vol. 27. Issue 2. – P.p. 289-294.

34. Tiefeng Chen, Xiaojian Gao. Effect of carbonation curing regime on strength and microstructure of Portland cement paste // Journal of CO₂ Utilization. – 2019. – Volume 34. – Pp. 74-86.

35. Pedro S. Humbert, João Castro-Gomes. CO₂ activated steel slag-based materials: A review // Journal of Cleaner Production. – 2019. – Volume 208. – Pp. 448-457.

36. Liwu Mo, Feng Zhang, Min Deng. Mechanical performance and microstructure of the calcium carbonate binders produced by carbonating steel slag paste under CO₂ curing // Cement and Concrete Research. – 2016. – Volume 88. – Pp. 217-226.

37. Liu Qian, Liu Jiexiang, Qi Liqian. Effects of temperature and carbonation curing on the mechanical properties of steel slag-cement binding materials // Construction and Building Materials. – 2016. – Volume 124. – Pp. 999-1006.

38. Tao Wang et al. Accelerated mineral carbonation curing of cement paste for CO₂ sequestration and enhanced properties of blended calcium silicate // Chemical Engineering Journal. – 2017. – Volume 323. – P.p. 320-329.

39. Özlem Cizer, Koen Van Balen, Jan Elsen, Dionys Van Gemert Real-time investigation of reaction rate and mineral phase modifications of lime carbonation / Construction and Building Materials. – 2012. – Volume 35 – Pp. 741-751.

40. Robert M. Lawrence et al. Effects of carbonation on the pore structure of non-hydraulic lime mortars // Cement and Concrete Research. – 2007. – Volume 37. Issue 7. – Pp. 1059-1069.

41. T.A. Plekhanova, J. Keriene, A. Gailius, G.I. Yakovlev. Structural, physical and mechanical properties of modified wood–magnesia composite – Construction and Building Materials. – 2007. – Volume 21. Issue 9. – Pp. 1833-1838.

42. L.Pu, C. Unluer. Investigation of carbonation depth and its influence on the performance and microstructure of MgO cement and PC mixes // Construction and Building Materials. – 2016. – Volume 120. – Pp. 349-363.

INTENSIVE WAYS OF PRODUCING CARBONATE CURING BUILDING MATERIALS BASED ON LIME SECONDARY RAW MATERIALS

Lyubomirskiy N.V.¹, Fedorkin S.I.², Bakhtin A.S.³, Bakhtina T.A.⁴

Academy of Construction and Architecture of the V.I. Vernadsky Crimean Federal University,
Simferopol, Kiyevskaya St., 181,

¹niklub.ua@gmail.com; ⁴kfu.fedorkin@mail.ru; ³aleserba@gmail.com; ⁴t.bakhtina83@gmail.com

Abstract: the article is dedicated to the research and development of intensive methods for curing products by capturing and binding CO₂. It aims to improve and increase the productivity of technologies for the production of artificially carbonated building materials and products. Soda production wastes, limestone dust and finely dispersed limestone dust were used as the research objects. Secondary raw materials have been investigated using modern methods of phase composition and granulometry test. Intensive methods of production of accelerated carbonation of systems consisting of soda wastes were tested using multi-parameter optimization methods. The effects of recycled lime materials on the strength and hydrophysical properties of the obtained material were determined. The secondary raw materials effect depended on the composition of the raw mixture, molding conditions, CO₂ concentration applied to the carbonate curing chamber, and the duration of exposure to environments with high CO₂ content. It was found that the most effective way of providing accelerated carbonation curing of construction materials and products is a combined carbonation method, combining the principles of dynamic and static methods. It was concluded that the optimal CO₂ concentration in the gas-air mixtures used for carbonate curing is 30%–40%.

Key words: forced carbonate hardening; secondary raw materials; soda production wastes; lime dust; Ca(OH)₂; CaCO₃; CO₂; carbonation chamber