

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА УСКОРЕННОЙ КАРБОНИЗАЦИИ В ТЕХНОЛОГИИ БЕТОННОГО ПРОИЗВОДСТВА

А.А. Рузавин

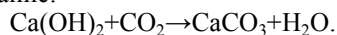
Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск

Рассмотрен метод ускоренной карбонизации свежееуложенного бетона, при помощи которого можно достигать ускоренного набора прочности последнего, а также получать изделия с лучшими эксплуатационными характеристиками; полностью описаны ключевые моменты в применении методики карбонизации; продемонстрировано отсутствие отрицательного влияния данного метода обработки бетона на его структуру в долгосрочной перспективе; представлены экспериментально полученные и выявленные факторы, благоприятствующие протеканию процесса карбонизации; показана возможность применять газообразные отходы от сжигания твердого топлива и получение положительного экономического эффекта при использовании данного метода.

Ключевые слова: карбонизация, углекислота, выбросы углекислого газа, технология бетона, кальцит.

На сегодняшний день в сфере технологии производства бетонных изделий остро стоит вопрос о проведении научных изысканий, целью которых является создание и применение эффективных методик, направленных на ускорение твердения бетона, увеличение прочности в ранние сроки, создание более плотной структуры и, что немаловажно, применение различных отходов производств. Одной из перспективных и набирающих популярность, но еще не получившей широкого распространения в нашей стране, является методика ускоренной карбонизации бетона.

В большинстве случаев понятие «карбонизация бетона» имеет негативные ассоциации, так как связывается с кислотным типом коррозии (естественная карбонизация). Углекислотная коррозия проявляется в растворении карбонатов кальция – пленки или образовавшегося вначале CaCO_3 на поверхности бетона, ускоряя тем самым выщелачивание:



CaCO_3 нерастворим в воде и происходит его постепенное отложение в порах цементного камня бетона, что приводит к увеличению объема, а далее к растрескиванию и разрушению его структуры [1]. Но этот процесс деструкции характерен для уже изготовленных и эксплуатирующихся изделий и конструкций.

Совсем по-другому обстоит дело с карбонизацией свежееуложенного бетона, подробное описание которой последует далее.

Увеличивающаяся с каждым годом в атмосфере концентрация CO_2 , вызванная сжиганием преимущественно твердого топлива для выработки различных видов энергии, является одной из важнейших экологических проблем. Помимо этого

цементная промышленность также вносит свой негативный вклад в дело загрязнение окружающей среды углекислотой, соответствующий 5 % от общего количества выбросов этого газа. Процесс производства цемента включает 2 основные стадии, при которых происходит выделение углекислого газа:

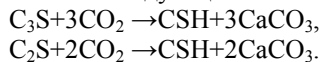
1) кальцинация известняка;

2) сжигание твердого топлива для нагрева вращающихся печей, в которых происходит эндотермические реакции кальцинации.

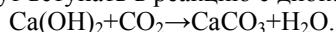
Обе данные процедуры составляют 90 % от общего выброса углекислого газа в атмосферу в процессе производства цемента. На 1 тонну произведенного цемента приходится приблизительно 510–865 килограммов CO_2 [3]. По этой причине существует необходимость сбора дымовых газов при помощи специальных установок, способных собирать, а затем очищать этот газ, тем самым снижая уровень загрязнения атмосферы и подвергая его утилизации. Полученная таким образом углекислота как отход производства может быть применена в технологии производства бетонных изделий, а именно в методике карбонизации, которая за границей по экологическим соображениям часто называется еще и способом «захоронения углекислого газа» [4].

В общем случае карбонизация – это реакция CO_2 с оксидами металлов, такими как магний, кальций и железо, с образованием нерастворимых карбонатов этих металлов [4]. Искусственная ранняя карбонизация происходит совместно с ранней гидратацией цемента через намеренную выдержку свежееуложенного бетона в среде, насыщенной CO_2 [6].

Как это общеизвестно, химический состав рядового портландцемента главным образом состоит из трехкальциевого силиката и двухкальциевого силиката, общая сумма массы которых в цементе количественно равна приблизительно 75 %. Механизм твердения основных фаз цемента с участием углекислоты следующий:



Позднее любые гидроксиды кальция, образующиеся вследствие гидратации цемента, также будут вступать в реакцию с диоксидом углерода:



Реакции карбонизации – экзотермические с величиной тепловыделения для трехкальциевого силиката – 347 кДж/моль, для двухкальциевого силиката – 184 кДж/моль и для гидроксида кальция – 74 кДж/моль [6].

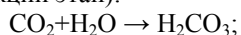
Условно весь процесс ранней карбонизации можно разделить на 9 главных стадий:

1) диффузия газа CO_2 сквозь воздух для соприкосновения с поверхностью бетона;

2) проникновение диоксида углерода через наполненные воздухом поры тела бетона;

3) сольватация CO_2 (газ) в CO_2 (жидкость) в жидкой фазе свежееуложенного бетона [6];

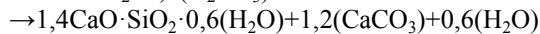
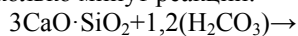
4) гидратация CO_2 (жидкость) до H_2CO_3 (медленный и определяющий дальнейшую скорость реакции этап):



5) ионизация H_2CO_3 на H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} (этот процесс происходит мгновенно, уменьшая pH цементной системы на 3 единицы, или с 11 до 8);

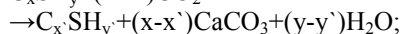
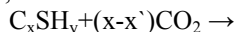
6) растворение цементных фаз C_3S и C_2S (данный процесс является циклическим, быстрым и экзотермическим; зерна силикатов кальция покрываются неплотными слоями геля гидросиликатов кальция, которые быстро растворяются, высвобождая ионы Ca^{2+} и SiO_4^{4-}) [5];

7) нуклеация CaCO_3 и геля CSH – угольная кислота очень быстро реагирует с C_3S в начальные несколько минут реакции:



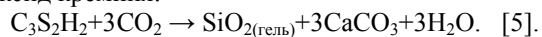
(реакция угольной кислоты с C_2S протекает по схожей схеме);

8) осаждение твердых фаз; сначала образуются ватерит и арагонит, но затем эти полиморфные модификации CaCO_3 переходят в кальцит (также в конечном продукте можно обнаружить следы аморфного карбоната кальция); после 3 минут карбонизации гель CSH вступает в большую реакцию, изменяя свой состав:



9) вторичная карбонизация – CSH из реакции, приведенной выше, полностью декальцинируется и окончательно переходит в термодинамически стабильный карбонат кальция и высокополимеризованный гель кремнезема; этот гель кислото-

устойчив и имеет ту же структуру, что и обычный диоксид кремния:



Процесс ускоренной ранней карбонизации значительно снижает значение pH в порах бетона, что является отрицательным фактором. Однако последние исследования показали, что ускоренная ранняя карбонизация не препятствует развитию правильной микроструктуры бетона в долгосрочной перспективе. Гидроксид кальция будет образовываться и в поздние сроки гидратации, а значение pH в порах постепенно начнет выравниваться до необходимого значения, как только прекратится процесс карбонизации. Точные экспериментальные данные о значении pH в порах карбонизированного бетона в возрасте 28 суток при разной степени карбонизации изменялись в пределах от 13,74 до 13,83, что указывает на щелочность среды. Поэтому отсюда можно сделать вывод о том, что ускоренная карбонизация никак не повлияет на депассивацию стальной арматуры [6].

Следует далее произнести несколько слов о технологических моментах в методе ускоренной карбонизации. В основном для приготовления бетонных смесей используют портландцементы без минеральных добавок с желательным повышенным содержанием СаО, исключение – портландцементы с добавкой молотого известняка. Согласно данным, полученным опытным путем, бетонные смеси для этой методики должны применяться с водоцементным отношением, находящимся в пределах от 0,1 до 0,25. Это объясняется тем, что при низком В/Ц углекислота не сможет раствориться в порах бетона, в то время как при высоком В/Ц реакция не происходит, так как CO_2 не диффундирует вглубь тела бетона [2].

Перед отправкой в камеру карбонизации заформованные изделия должны быть предварительно выдержаны, чтобы запустились реакции гидратации цементных фаз, и только после данной процедуры они отбывают на обработку углекислотой. Карбонизация в камерах может происходить как по объему, так и по поверхности и зависит от способа формирования конкретного изделия.

Факторы, положительно влияющие на процесс карбонизации, были также установлены путем многочисленных эмпирических данных. Среди них:

1) избыточное давление углекислого газа в камере (от 1,5–3 атм и выше) – чем выше давление, тем быстрее происходит реакция и тем однороднее степень карбонизации материала по поверхности (также может осуществляться и при атмосферном давлении);

2) температура в камере (от 25 до 40 °С) – повышение температуры способствует ускорению карбонизации, но при температурах сверх 40 °С ухудшается растворимость CO_2 в воде [2];

3) относительная влажность в камере (50–70 %) – при таком показателе относительной влажности достигается максимальная глубина

карбонизации бетона, кроме того не нарушается количественный баланс воды в бетоне [7];

4) сроки выдержки (от 15 минут до 2–3 часов) – чем дольше время, при котором выдерживается материал, тем больше глубина карбонизации и выше прочностные характеристики изделия;

5) концентрация диоксида углерода в камере (от 20 до 95–100 %) – данный параметр подбирается исходя из вышеизложенных факторов, от применяемых в бетоне материалов, а также от проектных характеристик конкретного изделия [5];

6) количество поглощенной углекислоты зависит от всех вышеизложенных факторов; существует теоретическая формула для вычисления максимального значения поглощенного углекислого газа – формула Штейнера (Steinour):

$$\text{CO}_2 (\%) = 0,785 (\text{CaO} - 0,7 \text{ SO}_3) + 1,091 \text{ MgO} + 1,42 \text{ Na}_2\text{O} + 0,935 \text{ K}_2\text{O};$$

но на практике пользуются эмпирической формулой, так как теоретическая дает порой очень существенные расхождения с полученными в опыте результатах:

$$\text{CO}_2 (\%) = ((M_1 + M_2 - M_3) / M_4) \cdot 100,$$

где M_1 – масса образца после карбонизации, M_2 – масса, потерянной воды при сушке образца, M_3 – масса образца до карбонизации, M_4 – масса вяжущего вещества [2].

Глубину карбонизации бетона на расколотом бетонном образце (призме или кубе), подвергнутому воздействию данного типа ускорения твердения, определяют с помощью нанесения жидкого 1 % раствора рН индикатора фенолфталеина (1 г фенолфталеина смешивают с 90 мл этилового спирта, а затем разбавляют 100 мл воды). Внешний периметр образца не окрашивается, что свидетельствует о прошедшей карбонизации, а внутренняя часть имеет малиновый цвет (отсутствие карбонизации). Как правило, глубина карбонизации колеблется в интервале от 7,5 мм до 10 мм [7].

Результат карбонизации бетона с использованием портландцемента Lafarge Type 10 GU OPC (химический состав – CaO – 56,73 %, SiO_2 – 24,06 %, Al_2O_3 – 4,46 %, MgO – 2,33 %, Fe_2O_3 – 2,73 %, Na_2O – 0,22 %, K_2O – 0,77 %, LOI – 6,61 %) состава: цемент – 384 кг/м³, песок – 735 кг/м³, щебень – 1024 кг/м³, вода – 96 кг/м³ – прочность за два часа в камере карбонизации – 40,1 МПа, в то время как равную прочность такой бетон при естественных условиях набрал лишь спустя 7 дней [2].

Очевидно, что после данного процесса поверхность бетона становится намного более плотной за счет отложившегося в порах кальцита, поэтому и повышается прочность как в ранние, так и в конечные сроки твердения бетона (карбонизация

не препятствует дальнейшему набору прочности бетона). Внутренняя структура также совершенствуется и укрепляется, что проявляется в устойчивости к воздействию ионов хлора и к углекислотной коррозии, увеличении морозостойкости и водонепроницаемости, снижении усадки – прямые исследования и точные расчеты этих параметров долговечности бетона уже ведутся полным ходом. Но уже можно с уверенностью предположить, что они будут положительными. Более того, располагая такими значениями прочности, можно снижать расходы цемента на производство изделий, а также извлекать некоторую экономию на ТВО благодаря снижению потребления тепла.

В заключении хочется сказать, что карбонизация бетона – эффективная и современная методика, сочетающая в себе как текущие нужды и требования бетонной промышленности, позволяя получать более качественные изделия, экономию цемента и энергетических ресурсов, и в то же время совмещающая в себе утилизацию отходов от сжигания твердого топлива, принимая прямое участие в решении экологических проблем планеты.

Литература

1. Бутт, Ю.М. Химическая технология вяжущих материалов: учебник для вузов / Ю.М. Бутт, М.М. Сычев, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1980. – 470 с.
2. Sean Monkman. – Maximizing carbon uptake and performance gain inslag-containing concretes through early carbonation. – PhD thesis; Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University, Montreal, Canada, 2008. – 222 p.
3. Carbonation of minerals and industrial by-products for CO₂ sequestration / S. Teir, S. Eloneva, C.-J. Fogelholm, R. Zevenhoven // Paper VI; The Third International Green Energy Conferene, Västerås, Sweden, 2007. – 11 p.
4. Uliasz-Bocheńczyk, A. Waste used for CO₂ via mineral carbonation / A. Uliasz-Bocheńczyk // Mineral and Energy Economy Research of Institute of Polish Academy of Science, Krakow, Poland, 2007. – 8 p.
5. A review of accelerated carbonation technology in treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂ / M. Fenandez Bertos, S.J.R. Simons, C.D. Hills, P.J. Carey // Journal of hazardous materials, UK. – 2004. – 13 p.
6. Monkman, S. Types of concrete carbonation. Technical note / S. Monkman. – Carbon Cure Technologies Inc, Dartmouth, Nova Scotia, Canada, 2016. – 4 p.
7. L. De Ceukelaire, D. Van Nieuwenburg. Accelerated carbonation of blast-furnace cement concrete // Cement and concrete research, USA. – 1992. – 11 p.

Рузавин Андрей Андреевич, аспирант, кафедра «Строительные материалы и изделия», Южно-Уральский государственный университет (Челябинск), rag89@rambler.ru

Поступила в редакцию 24 апреля 2017 г.

THE APPLICATION OF ACCELERATED CARBONATION METHOD IN CONCRETE PRODUCTION TECHNOLOGY

A.A. Ruzavin, rag89@rambler.ru

South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation

The paper considers the method of accelerated carbonation of freshly molded concrete, by means of which it is possible to achieve an accelerated development of strength of the latter, and also to obtain products with better durability characteristics; the key points of the application of the carbonation method are fully described; the absence of a negative effect of this method of concrete curing on its structure over a long period is demonstrated; experimentally obtained and revealed factors, favorable for the carbonation process are presented; the possibility of the gaseous waste use from combustion of solid fuel and the achieving of the positive economic benefits due to this method are shown.

Keywords: carbonation, carbon dioxide, carbon dioxide emission, concrete technology, calcspar.

References

1. Butt Yu.M., Sychev M.M., Timashev V.V. *Khimicheskaya tekhnologiya vyazhushchikh materialov* [Chemical Technology of Knitting Materials]. Moscow, High School Publ., 1980. 470 p.
2. Sean Monkman. [Maximizing carbon uptake and performance gain in slag-containing concretes through early carbonation. PhD thesis. Department of Civil Engineering and Applied Mechanics McGill University]. Montreal, Canada, 2008. 222 p.
3. Teir S., Eloneva S., Fogelholm C.-J., Zevenhoven R. [Carbonation of minerals and industrial by-products for CO₂ sequestration. Paper VI. The Third International Green Energy Conference]. Västerås, Sweden, 2007. 11 p.
4. Alicja Uliasz-Bocheńczyk. [Waste used for CO₂ via mineral carbonation. Article, Mineral and Energy Economy Research of Institute of Polish Academy of Science]. Krakow, Poland, 2007. 8 p.
5. Bertos M. Fenandez, Simons S.J.R., Hills C.D., Carey P.J. [A review of accelerated carbonation technology in treatment of cement-based materials and sequestration of CO₂]. *Journal of hazardous materials*, UK, Review, 2004. 13 p.
6. Sean Monkman. [Types of concrete carbonation. Technical note]. Dartmouth, Nova Scotia, Canada, Carbon Cure Technologies Inc, 2016. 4 p.
7. Ceukelaire L. De, Nieuwenburg D. Van. [Accelerated carbonation of blast-furnace cement concrete. Article]. *Cement and concrete research*, USA, 1992. 11 p.

Received 24 April 2017

ОБРАЗЕЦ ЦИТИРОВАНИЯ

Рузавин, А.А. Применение метода ускоренной карбонизации в технологии бетонного производства / А.А. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17, № 3. – С. 72–75. DOI: 10.14529/build170311

FOR CITATION

Ruzavin A.A. The Application of Accelerated Carbonation Method in Concrete Production Technology. *Bulletin of the South Ural State University. Ser. Construction Engineering and Architecture*. 2017, vol. 17, no. 3, pp. 72–75. (in Russ.). DOI: 10.14529/build170311