

ОСОБЕННОСТИ КАРБОНИЗАЦИОННОГО ТВЕРДЕНИЯ КЕРАМЗИТОБЕТОНА

Гара А.А., к.т.н., доцент

Одесская государственная академия строительства и архитектуры
garaogasa@ukr.net

Аннотация. Отработаны параметры технологии керамзитобетонных изделий с применением карбонизационного твердения, позволяющие максимально интенсифицировать процесс карбонизации путем снижения общего водосодержания системы, применения бетонных смесей оптимальной структуры и рецептуры, обработки изделий в среде углекислого газа по оптимальным режимам. Исследованы свойства бетона в раннем возрасте после карбонизации.

Ключевые слова: цементный камень, керамзитобетон, карбонизационное твердение, рецептурно-технологические параметры, кинетика роста прочности.

ОСОБЛИВОСТІ КАРБОНІЗАЦІЙНОГО ТВЕРДІННЯ КЕРАМЗИТОБЕТОНУ

Гара О.А., к.т.н., доцент

Одеська державна академія будівництва та архітектури
garaogasa@ukr.net

Анотація. Відпрацьовані параметри технології керамзитобетонних виробів із застосуванням карбонізаційного твердіння, що дозволяють максимально інтенсифікувати процес карбонізації шляхом зниження загального водовмісту системи, застосування бетонних сумішей оптимальної структури і рецептури, обробки виробів в середовищі вуглекислого газу по оптимальним режимам. Досліджені властивості бетону в ранньому віці після карбонізації.

Ключові слова: цементний камінь, керамзитобетон, твердіння в умовах карбонізації, рецептурно-технологічні параметри, кінетика зростання міцності.

FEATURES OF CARBONATING HARDENING OF LIGHTWEIGHT CONCRETE

Gara A.A., PhD., Assistant Professor

Odessa State Academy of Civil Engineering and Architecture
garaogasa@ukr.net

Abstract. The work is devoted to research of the parameters of expanded clay lightweight concrete technology by using the carbonation hardening that allows to maximally intensify the process of carbonization using such methods: decreasing the total water content in the system; applying optimal structure and formula concrete compositions; processing the products in carbon dioxide environment.

The mechanism of structure formation of concrete compositions in conditions of artificial carbonation was studied. And it was formulated the basic techniques of rational intensification of the hardening process.

The rational formulation and technological parameters of carbonization technology of lightweight aggregate concrete wall products were proposed:

– effective replacement almost 30 per cent of concrete by powdered lime rock in process of carbonization without changing the physical and technical properties of material;

- the optimal size of porous aggregates;
- the optimal modes of composite carbonization that include preliminary placement in vacuum and step processing in carbon dioxide environment;

The maximum demoulding strength of expanded clay lightweight concrete was received by using maximum concentration of carbon dioxide during carbonization in reaction area that is characterized by the maximum pressure value.

Also were explored the properties of concrete in early stage after the carbonization.

Keywords: cement stone, expanded clay lightweight concrete, carbonating hardening, compounding-technological parameters, kinetics of growth of durability.

Введение. При разработке ресурсосберегающих технологий бетонных изделий особое значение приобретают вопросы ускорения упрочнения бетона.

Максимальные скорости твердения цементного камня можно обеспечить при обработке композиций в среде углекислого газа [1].

Для эффективного, непрерывного протекания процесса карбонизации, позволяющего при резком сокращении длительности твердения получать материал с заданными свойствами, необходимо оптимизировать рецептуру вяжущего и режимы обработки.

Цели и задачи. Целью работы является разработка рациональных технологических приемов и параметров обработки изделий из керамзитобетона в среде углекислого газа, позволяющих при минимальной длительности твердения получать материал с заданными физико-техническими свойствами.

Результаты исследований. Повышение начальной прочности бетона связано с форсированием процесса твердения цемента в сверхранний период. Реализация его посредством искусственной карбонизации связано с научными исследованиями в области твердения вяжущих веществ и формирования структуры цементного камня. Замедление скорости гидратации вяжущих объясняется формированием вокруг зерен гидратных оболочек коллоидной дисперсности. Причиной образования этих оболочек являются малые коэффициенты диффузии гидратных новообразований и пересыщение раствора в пограничном слое, что препятствует растворению новых порций цемента и замедляет его гидратацию и твердение. Так как пересыщение жидкой фазы цементного теста обусловлено, главным образом, гидратом окиси кальция, то ускорение выделения новой фазы и уменьшение степени пересыщения может быть достигнуто использованием реакции соединения окиси кальция с углекислотой. Углекислый газ связывает выделяющуюся известь в практически нерастворимый карбонат кальция, кристаллы которого вначале являются зародышами кристаллизации, а затем дают дополнительную связку, упрочняющую цементный камень.

Теоретически все кальцийсодержащие компоненты цементного камня способны к карбонизации. Исключение составляют лишь соединения, содержащие CaSO_4 . Поскольку реакция CO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ протекает с выделением одного моля воды, то в результате может измениться влажностное состояние материала. С этой точки зрения благоприятным следует считать экзотермический эффект, сопровождающий данную реакцию и вызывающий интенсивную просушку системы. С другой стороны, при карбонизационном твердении вода в большей мере служит средой, в которой происходит растворение исходных фаз вяжущего и их транспорт в зону реакции, а составной структурной частью возникающих новообразований она становится только при возникновении водных карбонатов. Возникновение новообразований наиболее вероятно непосредственно в зоне реакции, находящейся на определенном расстоянии от поверхности растворяющегося исходного вещества. При значительном уменьшении влажности карбонизируемых образцов, новообразования могут возникнуть в непосредственной близости от поверхности растворяющегося исходного вещества, что в конечном итоге блокирует дальнейшее продвижение реакции, и процесс сильно замедляется,

Наряду с карбонизацией гидратов может происходить "карбонатное" растворение исходных материалов [1]. Вызвано это тем, что при необратимом переводе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3

нарушается динамическое равновесие между исходной фазой и раствором по ионам Ca^{2+} , что и приводит к интенсивному растворению. Избирательное растворение и карбонизация отдельных составляющих частей цемента происходит по нисходящему ряду, соответствующем нисходящей растворимости окислов и гидратных соединений. В первую очередь в реакцию вступает гидроксид кальция, после чего связанная в низкоосновные гидратные соединения окись кальция. В дополнение к описанным реакциям, при действии CO_2 на цементные пасты может происходить полимеризация гидросиликатов кальция, что приводит к образованию нерастворимых полисиликатов [2].

В связи с тем, что изменение влажностного состояния материала в процессе карбонизационного твердения может замедлить процесс карбонизации, необходимо разработать технологические приемы, снижающие водосодержание бетонной смеси на стадии ее приготовления и обеспечивающие процесс экстракции излишней воды из цементной матрицы при твердении. Кроме этого для эффективного непрерывного протекания реакции карбонизации необходимо создать оптимально развитую структуру уплотненной бетонной смеси. Такая структура обеспечивает объемную диффузию углекислого газа в изделие и связанное с этим объемное изменение новообразований с одной стороны, и коагуляцию пор структуры новообразованиями, ввиду локального увеличения объема твердой фазы в результате реакции карбонизации с другой стороны.

Эти мероприятия, а также оптимизация рецептуры вяжущего и режимов обработки должны обеспечить эффективность процесса карбонизации изделий, позволяющей при резком сокращении производственного цикла получать материал с заданными физико-механическими и теплотехническими характеристиками.

Оптимизация рецептурно-технологических параметров карбонизированного керамзитобетона включала: отработку экономичных составов бетона, исследование возможности интенсификации процесса карбонизации введением в состав вяжущего молотой известняковой породы (МИП) и снижением общего водосодержания бетонной смеси, а также отработку оптимальных режимов карбонизации изделий.

Ускорение процесса карбонизации путем интенсивной подачи газообразного реагента в зону реакции обеспечивалось предварительным вакуумированием свежееотформованного бетона с целью создания пористой капиллярной системы, находящейся под разряжением. Последующие перепады давления в начальный период твердения, обусловленные снятием вакуума и созданием избыточного давления при подаче углекислого газа, вызывают в капиллярной структуре бетона релаксацию напряжений, что приводит к эффективному самопоглощению CO_2 и интенсификации твердения.

Процесс «карбонатного» растворения исходных минералов цемента ускоряется пропорционально концентрации углекислого газа в зоне реакции. Поэтому применение режимов с избыточным давлением CO_2 позволяет управлять процессами структурообразования цементных композиций. Вместе с тем карбонизация изделий при высоких давлениях приводит к созданию в системе высоких пересыщений и локальному увеличению объема твердой фазы. Это влечет за собой возникновение значительных внутренних напряжений и развитие деструктивных процессов в структуре бетона. Применение в этих условиях ступенчатого подъема давления CO_2 до требуемой величины позволяет исключить деструктивные процессы, происходящие при одноступенчатой карбонизации. Экспериментально установлено, что применение ступенчатого подъема давления CO_2 позволяет повысить распалубочную прочность керамзитобетона на 10...30% [3].

Выявлена эффективность замены 20...30% расхода цемента молотой известняковой породой без изменения уровня показателей физико-механических свойств материала [4]. Основным компонентом кристаллической структуры при карбонизационном твердении является кальцит. Это подтверждается результатами рентгеноструктурного и дифференциально-термического анализов проб цементного камня. Под воздействием CO_2 в цементной матрице возникают массивные морфологические изменения. При увеличении давления, времени обработки и температуры происходит уплотнение матрицы, уменьшение

микропор и микрокапилляров по сравнению с необработанными образцами. Отсутствуют плоские, пластинчатые структуры, показательные для портландита, и тонкие игольчатые кристаллы этtringита. Вместо них в структуре обработанных образцов присутствуют закругленные, плотно расположенные округлые кристаллы, между которыми не наблюдается пор и кристаллов

В связи с этим, очевидно, характерна преимущественная кристаллизация новообразований на поверхности зерен карбонатов, в результате чего последние обрастают сросшимися между собой хорошо развитыми кристаллами новой фазы. Электронно-микроскопический анализ подтвердил, что благодаря близости кристаллографических решеток наблюдается прочный эпитаксический характер срастания между карбонатной породой, выступающей в роли подложки, и кальцитом вторичной генерации, что ведет к упрочнению структуры.

В условиях карбонизационного твердения введение в состав бетонной смеси добавки суперпластификатора обеспечивает получение технологичных бетонных смесей с низким водосодержанием. После уплотнения бетонной смеси дальнейшее обезвоживание цементного теста осуществляется как результат процессов самовакуумирования керамзитобетона, вследствие чего капилляры освобождаются от влаги и становятся газопроницаемыми. В процессе связывания CO_2 продуктами гидролиза минералов цемента происходит увеличение объема твердой фазы, сопровождающееся коагуляцией поровой структуры, что приводит к росту прочности бетона.

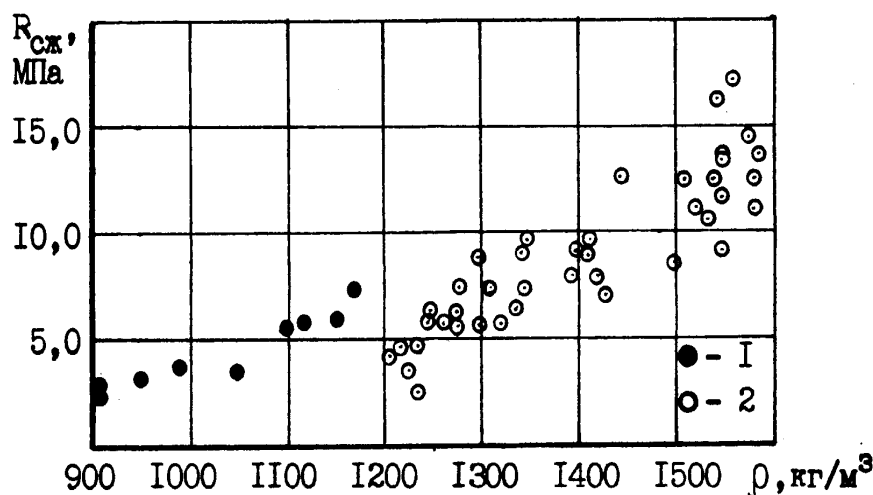


Рис.1. Зависимость между распалубочной прочностью и плотностью карбонизированного керамзитобетона

- 1 – бетон на керамзитовом гравии ($\rho_{\text{нас.}} = 450 \text{ кг/м}^3$);
- 2 – бетон на керамзитовом гравии ($\rho_{\text{нас.}} = 720 \text{ кг/м}^3$).

Увеличение концентрации CO_2 в зоне реакции путем изменения давления и времени карбонизации в исследуемом диапазоне оказывает существенное влияние на начальную прочность бетона [5]. Повышение величины давления CO_2 от 0,6 до 1,2 МПа приводит к увеличению концентрации CO_2 и, как следствие, увеличению прочности бетона через 1 час после карбонизации на 25...60%. Увеличение длительности обработки от 30 до 60 минут сопровождается ростом прочности бетона на 5...20%. С увеличением возраста бетона эффект влияния режимов карбонизации на прочность бетона нивелируется. Вследствие этого прочность равноплотных бетонов после карбонизации может изменяться в широком диапазоне (рис.1).

При исследовании кинетики роста прочности во времени были выбраны четыре апробированных состава керамзитобетона, отличающиеся расходом и составом вяжущего.

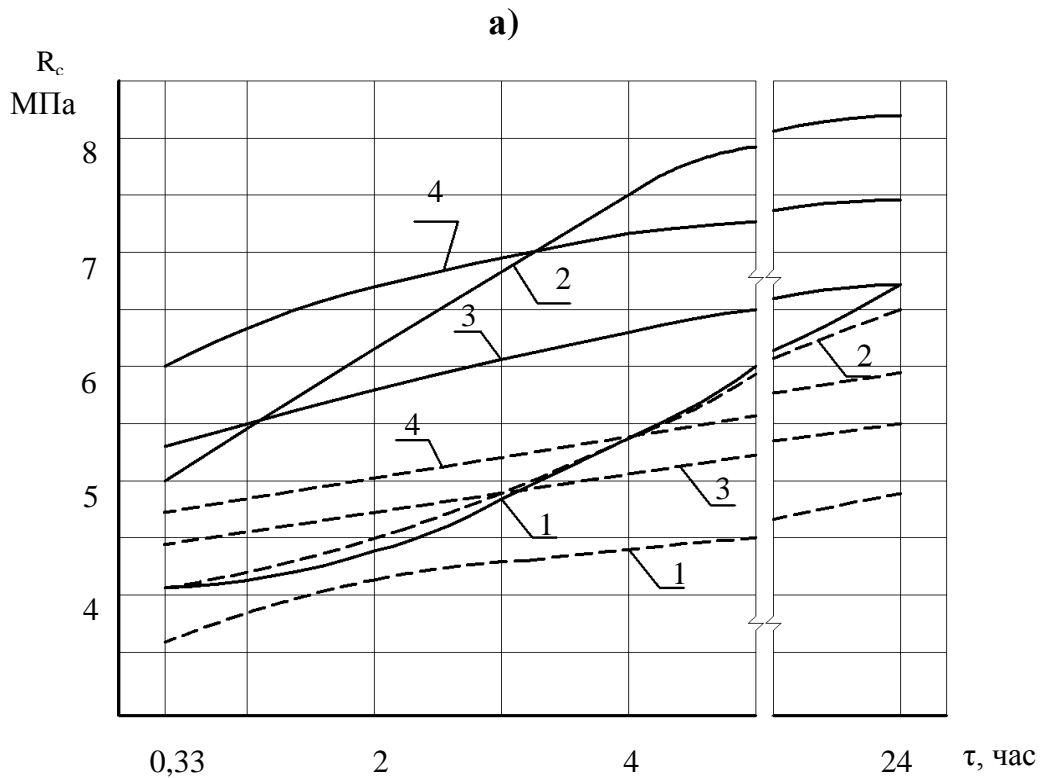


Рис.2. Кинетика роста прочности керамзитобетона в раннем возрасте после карбонизации
(а – составы 1 и 2; б – составы 3 и 4).

- 1 – карбонизация по режиму: $P_k = 0,6$ МПа, $\tau_k = 20$ мин;
- 2 – карбонизация по режиму: $P_k = 0,6$ МПа, $\tau_k = 40$ мин;
- 3 – карбонизация по режиму: $P_k = 1,2$ МПа, $\tau_k = 20$ мин;
- 4 – карбонизация по режиму: $P_k = 1,2$ МПа, $\tau_k = 40$ мин;

Анализ кинетики изменения прочности керамзитобетона в раннем возрасте (20 минут, 2 часа, 4 часа и 1 сутки после карбонизации) показал, что максимальная распалубочная прочность керамзитобетона обеспечивается при применении режимов карбонизации с максимальной величиной концентрации CO_2 в зоне реакции, характеризующихся максимальной величиной давления. При применении режимов с величиной давления CO_2 1,2 МПа и временем карбонизации 20...40 минут распалубочная прочность бетона составляет 70...75% от 28-дневной (рис. 2 а, б).

Снижение величины концентрации CO_2 путем применения режимов карбонизации с величиной давления на основной ступени – 0,6 МПа, обеспечивает достижение бетоном прочности 50...60% от 28-дневной для бетонов классов В5 – В7,5 (составы 1 и 2) и 35...45% для бетонов классов В10 – В15 (составы 3 и 4)..

Использование пористых песков в конструктивно-теплоизоляционных бетонах приводит к выпуску изделий с остаточной влажностью выше допустимой. В условиях карбонизационной технологии, в результате химического взаимодействия углекислого газа с продуктами гидролиза и гидратации минералов вяжущего, выделяется свободная вода, а сам процесс сопровождается экзотермическим эффектом. В результате этого остаточная влажность керамзитобетона после распалубки составляет 9,4...13,5% для бетонов плотностью 920...1000 кг/м³ и 10,6...13,1% для бетонов плотностью 1200...1550 кг/м³. Введение в состав керамзитобетона добавки суперпластификатора позволяет снизить величину остаточной влажности на 0,5...3,5% в зависимости от состава бетона.

Выводы.

1. Изучен механизм структурообразования цементных композиций в условиях искусственной карбонизации и сформулированы основные рациональные приемы интенсификации процесса твердения.

2. Предложены рациональные рецептурно-технологические параметры карбонизационной технологии керамзитобетонных стеновых изделий:

– эффективная замена в условиях карбонизации до 30% расхода цемента молотой известняковой породой без изменения уровня показателей физико-механических свойств материала;

– оптимальный гранулометрический состав пористых заполнителей;

– оптимальные режимы карбонизации композитов, характеризующиеся предварительным вакуумированием смеси и ступенчатым режимом обработки в среде углекислого газа.

3. Максимальная распалубочная прочность керамзитобетона обеспечивается при применении режимов карбонизации с максимальной величиной концентрации CO_2 в зоне реакции, характеризующихся максимальной величиной давления.

Литература

1. Сорочкин М.А. Воздействие углекислого газа как метод интенсификации процессов гидратации цемента / М.А. Сорочкин, А.Ф. Щуров, Н.Б. Урьев // ДАН СССР, 1970. – т. 194, №1. – С. 149-151.

2. Рамачандран В. Наука о бетоне / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Дж. Бодуэн. – М., Стройиздат, 1986. – С. 261-262.

3. А.с. 1320202 СССР, МКИ С 04 В 40/02. Способ изготовления бетонных изделий / Г.В. Михайленко, В.И. Соломатов, А.А. Гара. – Оpubл. в Б.И., 1987, №24 – 6 с.

4. Михайленко Г.В. Физико-механические характеристики керамзитобетона твердеющего в условиях карбонизации / Г.В. Михайленко, А.А. Гара // Новые эффективные материалы и конструкции в строительстве. – Ашхабад, 1986. – С. 93-94.

5. Любомирский Н.В. Строительные композиты на основе извести карбонизированного типа твердения / Н.В. Любомирский, В.М. Сребняк, А.С. Бахтин // Motrol. Motoryzacja i energetyka rolnictwa. – Simferopol-Lublin. – 2009. – Vol. 11A. – P. 229 – 238.