

# ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКОЕ И КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПРИНУДИТЕЛЬНОЙ КАРБОНИЗАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ИЗВЕСТИ

**Н.В. ЛЮБОМИРСКИЙ**, доктор техн. наук, профессор,

**С.И. ФЕДОРКИН**, доктор техн. наук, профессор,

**А.Н. РЫЖАКОВ**, канд. физ.-мат. наук, доцент,

**А.С. БАХТИН**, канд. техн. наук, доцент

Академия строительства и архитектуры ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет имени В.И. Вернадского», г. Симферополь



*Любомирский  
Николай  
Владимирович*



*Федоркин  
Сергей  
Иванович*



*Рыжаков  
Андрей  
Николаевич*

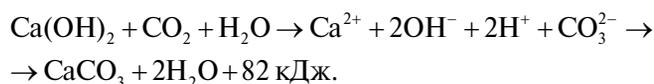


*Бахтин  
Александр  
Сергеевич*

Предложена математическая модель динамического процесса принудительного карбонатного твердения извести, которая представляет собой систему нелинейных дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих изменение во времени концентраций исходных и образующихся веществ с учётом влияния влажности и температуры, процессов диффузии и конвективного переноса молекул реагентов, сопровождающих процесс карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Показано, что с помощью компьютерного моделирования можно комплексно изучать процессы, исследование которых экспериментальными методами затруднительно и требует сложного оборудования.

**Ключевые слова:** известь, гидроксид кальция, углекислый газ, карбонизация, карбонат кальция, математическая модель, компьютерная модель.

**Введение.** Протекание химической реакции карбонизации извести зависит от множества технологических факторов (водосодержания известкового теста, температуры карбонизации, концентрации и давления углекислого газа, дисперсности частиц извести, времени карбонизации [1-3]) и описывается в общем виде уравнением (1):



Наиболее важными факторами, с точки зрения оптимизации технологического процесса принудительной (искусственной) карбонизации известковых систем при получении на их основе строительных материалов и изделий, является содержание воды, которая присутствует как среди исходных реагентов, так и образуется в результате химической реакции

карбонизации, а также повышение температуры твердеющих изделий за счёт экзотермии процесса. Определение количественных изменений данных факторов в процессе карбонатного твердения опытным путём довольно проблематично или связано со значительным объёмом проведения экспериментальных исследований. Существенно сэкономить в процессе исследования искусственной карбонизации известковых систем материальные ресурсы и время можно, используя методы математического и компьютерного моделирования.

**Анализ публикаций** показал, что на сегодняшний день не существует математической теории процессов искусственной карбонизации известковых вяжущих. Большинство теорий, рассматривающих процесс карбонизации  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , связано с коррозионными процессами бетона. Эта область изучена достаточно полно: построены математические и физико-математические модели, системы определяющих уравнений процессов карбонатной коррозии бетона [4-6]. Однако существующие модели рассматривают процессы естественной карбонизации известковой составляющей бетона при малых концентрациях  $\text{CO}_2$ , соответствующих содержанию его в атмосферном воздухе ( $\sim 0,04\%$ ).

В связи с этим **целью настоящей работы** является разработка математической и на её основе компьютерной модели принудительного карбонатного твердения извести в среде  $\text{CO}_2$ , которые позволят исследовать поведение базовых параметров процесса принудительного карбонатного твердения систем на основе извести (концентрации веществ реагентов и образованных в результате химической реакции веществ, водосодержания и температуры) в произвольный момент времени в заданной точке системы.

**Результаты и их анализ**

Физически, исходный известковый образец представлял собой полученный полусухим прес-

сованием в специальной форме цилиндр, основу которого составляет пористая матрица из молекул  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , внутри которой находились молекулы воды (рис. 1, а). Для проведения реакции карбонизации образец помещался в среду углекислого газа. Условия карбонизации: концентрация углекислого газа в окружающей среде составляла  $\sim 100\%$ , температура в камере карбонизации перед подачей углекислого газа –  $(293 \pm 2)$  К, давление  $\text{CO}_2$  – атмосферное.

Для упрощения математической модели в качестве базовой химической реакции процесса карбонизации рассматривается уравнение (1). При моделировании скорости промежуточных процессов (растворение в воде  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CO}_2$ , образование  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ ) учитываются величинами коэффициентов в уравнениях химической кинетики [7, 8], составленных для концентраций реагентов из уравнения (1). Схематически базовые (I) и промежуточные (II) реакции показаны на рисунке 1, в.

В качестве базовых процессов карбонизации известкового теста, рассматривались следующие:

- растворение исходной твёрдой фазы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в воде, насыщающей пористую матрицу;
- диффузия  $\text{CO}_2$  внутрь пористой матрицы и конвективно-диффузионный перенос  $\text{CO}_2$  к зёрнам  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в водной среде, насыщающей пористую матрицу;
- адсорбция молекул  $\text{CO}_2$  на поверхности зёрен пористой матрицы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- изменение объёмных концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и  $\text{CaCO}_3$  в зёрнах пористой матрицы в процессе химической экзотермической реакции карбонизации молекул  $\text{CO}_2$ , адсорбированных на зёрнах  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , в присутствии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  с образованием  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ;
- испарение  $\text{H}_2\text{O}$  внутрь газовых карманов пористой матрицы и в объём рабочей камеры с поверхности образца;

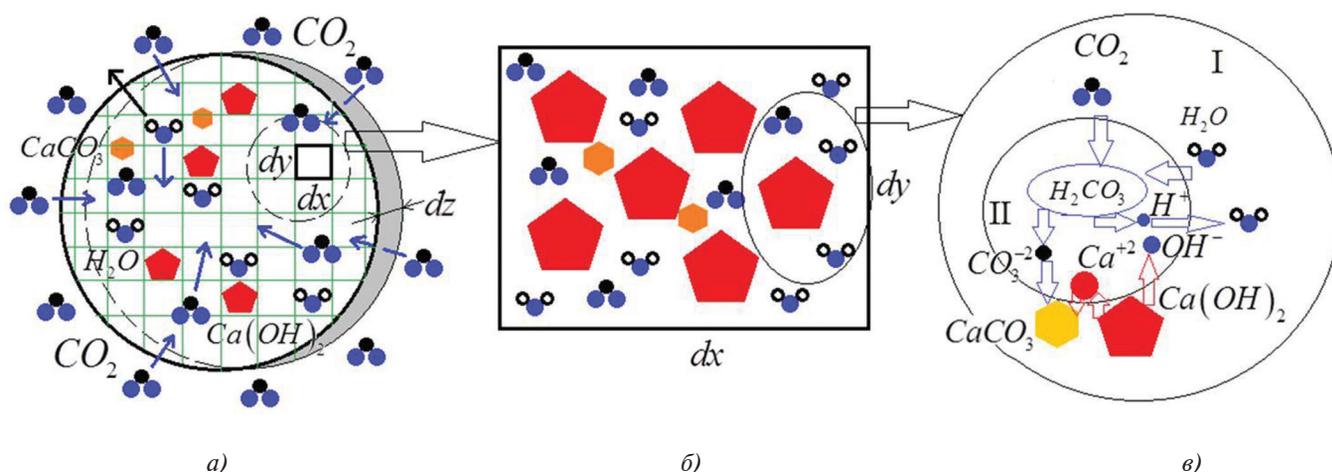


Рис. 1. Сечение образца (а), его элементарные структурные элементы (б), базовые и промежуточные процессы (в)

– диффузионный перенос  $H_2O$  к поверхности образца.

Процесс растворения гидроксида кальция протекает одновременно с его диффузионным переносом. Растворимость гидроксида кальция зависит от температуры, диоксида углерода – от температуры и давления.

Основываясь на известных уравнениях механики сплошных сред (движения жидкости в пористых средах, диффузии, адсорбции) [9, 10] и кинетики химических процессов, была разработана математическая модель процесса карбонизации.

В качестве моделируемой системы рассматривалось сечение цилиндрического образца плоскостью перпендикулярной его оси (см. рис. 1, а). Пренебрегая процессами тепло- и газообмена с окружающей средой через основания цилиндра, использовали двумерную модель сечения для исследования динамического процесса карбонизации во всём объёме цилиндрического образца. Вследствие симметрии задачи в каждом таком сечении процессы теплопереноса, массообмена и химические реакции должны реализовываться идентично.

В качестве элементарных структурных элементов системы (см. рис. 1, б) рассматривались объёмы  $dV = dx \cdot dy \cdot dz$  малой высоты  $dz$ .

Считали, что объём  $dV$  содержит настолько большое количество молекул, участвующих в процессе, что к этому объёму применимо понятие удельной концентрации вещества  $c_i = m_i/dV_i$ , где  $m_i$  – суммарная масса молекул (ионов) реагента в пределах  $i$ -го элементарного объёма. В то же время, размеры  $dV$  принимали настолько малыми, чтобы удельные концентрации веществ можно было считать постоянными в пределах элементарного структурного элемента для данного момента времени. Тогда удельные концентрации веществ  $c_i$  можно представить функциями времени и координат центра основания элементарного структурного элемента:

$$c_i = c_i(x, y, t) \quad (2)$$

Согласно уравнению базовой химической реакции карбонизации (1) рассматривались изменение концентрации четырёх веществ:

1.  $Ca(OH)_2$  – концентрация

$$c_{Ca(OH)_2}(x, y, t); \quad [c_{Ca(OH)_2}] = [моль / м^3],$$

2.  $CO_2$  – концентрация

$$c_{CO_2}(x, y, t); \quad [c_{CO_2}] = [моль / м^3],$$

3.  $H_2O$  – концентрация

$$c_{H_2O}(x, y, t); \quad [c_{H_2O}] = [моль / м^3],$$

4.  $CaCO_3$  – концентрация

$$c_{CaCO_3}(x, y, t); \quad [c_{CaCO_3}] = [моль / м^3].$$

Изменение концентраций  $c_{CO_2}(x, y, t)$  и  $c_{H_2O}(x, y, t)$ , связанное с процессами диффузии  $CO_2$  и  $H_2O$  к зёрнам  $Ca(OH)_2$ , адсорбции молекул  $CO_2$  и  $H_2O$  на зёрнах  $Ca(OH)_2$  и протеканием химической реакции (1), описывается уравнениями транспорта (Reacting Flowing Porous Media (rfd) – Comsol) вещества в пористой среде (3):

$$\begin{cases} \frac{\partial(\theta c_{CO_2})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b \cdot c_{pCO_2})}{\partial t} + \frac{\partial(\alpha_v \cdot c_{GCO_2})}{\partial t} = \nabla [D_{CO_2} \nabla_{CO_2}] + R_{CO_2} \\ \frac{\partial(\theta c_{H_2O})}{\partial t} + \frac{\partial(\rho_b \cdot c_{pH_2O})}{\partial t} + \frac{\partial(\alpha_v \cdot c_{GH_2O})}{\partial t} = \nabla [D_{H_2O} \nabla_{H_2O}] + R_{H_2O} \end{cases}$$

где  $c_p$ ;  $[c_p] = [моль / кг]$  – концентрация адсорбированного на зёрнах  $Ca(OH)_2$  газа  $CO_2$  и молекул  $H_2O$ ;

$\rho_b = (1 - \varepsilon) \rho_p$   $[кг / м^3]$  – насыпная плотность  $Ca(OH)_2$ ;

$\rho_p$   $[кг / м^3]$  – плотность  $Ca(OH)_2$ ;

$\varepsilon(x, y, t) = \theta_{H_2O}(x, y, t) + \alpha_v(x, y, t) [n.s.]$  – пористость  $Ca(OH)_2$ ;

$\theta_{H_2O}$  – доля жидкой фазы;

$\alpha_v$  – доля газовой фазы в порах  $Ca(OH)_2$ ;

$D_c(T)$ ;  $[D_c] = [м^2 / с]$  – коэффициенты диффузий  $CO_2$  и  $H_2O$  в пористой матрице, которые зависят от температурного режима рассматриваемой области образца;

$R$ ;  $[R] = [моль / м^3 \cdot с]$  – скорость изменения концентрации  $CO_2$  и  $H_2O$  вследствие химической реакции (1);

$c_{CO_2}$  и  $c_{GH_2O}$  – параметры, характеризующие концентрацию нерастворённой газовой фазы  $CO_2$  и водяного пара.

По экспериментальным данным (табл. 1), изменение пористости в результате карбонатного твердения не превышает 10 %, в связи с чем, в целях упрощения математической модели, полагаем величину пористости постоянной,  $\varepsilon = const$ . В то же время, выделение тепла в реакции (1) приводит к различным тепловым режимам в разных частях образца и изменению теплового режима во времени. Тепловой режим влияет на интенсивность испарения  $H_2O$  с поверхности и в объём газовой карманов в пористой матрице  $Ca(OH)_2$ . Поэтому, при постоянной пористости, полагаем доли жидкой и газовой  $\alpha_v$  фаз в пористой матрице функциями координат и времени.

Модель Reacting Flowing Porous Media, кроме уравнений (7), описывающих транспорт реагентов и химические реакции, включает, обычные для гидродинамики, уравнения неразрывности (для несжимаемой жидкости) и уравнения Эйлера в общепринятой форме.

**Таблица 1. Изменение общей пористости известковых образцов полусухого прессования при их принудительной карбонизации**

Условия получения образцов		Общая пористость образцов, %		Изменение общей пористости образцов после карбонизации, %
давление прессования, МПа	водосодержание извести, % мас.	после формования	после карбонизации	
5	5	60,0	57,3	-4,5
	10	60,4	57,8	-4,3
	15	60,9	57,0	-6,4
	20	61,4	56,6	-7,8
	25	61,6	57,3	-7,0
10	5	56,0	52,8	-5,7
	10	56,3	53,0	-5,9
	15	56,8	53,3	-6,2
	20	57,0	52,3	-8,2
	25	57,3	51,7	-9,8
15	5	53,0	49,7	-6,2
	10	53,3	50,1	-6,0
	15	53,7	50,3	-6,3
	20	54,1	49,9	-7,8
	25	54,1	50,0	-7,6
20	5	50,1	46,0	-8,2
	10	50,6	46,3	-8,5
	15	51,1	46,5	-9,0
	20	51,4	49,8	-3,1
	25	51,0	49,7	-2,5

При описании процесса адсорбции CO<sub>2</sub> на зёрнах Ca(OH)<sub>2</sub> использовали модифицированный закон Ленгмюра [11, 12], полагая, что количество адсорбированного на зёрнах пористой матрицы газа CO<sub>2</sub> зависит от его концентрации в жидкой фазе и концентрации Ca(OH)<sub>2</sub>.

$$c_{pCO_2} = \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} \cdot c_{CO_2}, \quad (4)$$

$$c_{pH_2O} = \frac{K_{LH_2O} \cdot c_{pH_2O\_max}}{1 + K_{LH_2O} \cdot c_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}, \quad (5)$$

где  $K_L$ ;  $[K_L] = [m^3 / mol]$  – коэффициент адсорбции;  $c_{p\_max}$ ;  $[c_{p\_max}] = [моль / кг]$  – максимально возможное количество адсорбированного вещества, является функцией от концентрации Ca(OH)<sub>2</sub>,  $c_{pCO_2\_max} = f(c_{Ca(OH)_2})$

Предложенная функциональная зависимость объясняется тем, что основная доля растворенного CO<sub>2</sub> реагирует с Ca(OH)<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub>O после адсорбции на поверхности зёрен. При этом продукты реакции – CaCO<sub>3</sub> кристаллизуются на их

поверхности. С течением времени доля вещества Ca(OH)<sub>2</sub> в зёрнах матрицы уменьшается и процесс карбонизации будет замедляться.

Подставляя (4) в (3) и проводя операции дифференцирования, получили уравнение для моделирования изменения концентрации CO<sub>2</sub> (6):

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} c_{CO_2} (1 - k_{GCO_2}) + \frac{\partial c_{CO_2}}{\partial t} (\theta + \rho_b \cdot k_{pCO_2} + \alpha_v \cdot k_{GCO_2}) - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (\rho_p \cdot c_{pCO_2} - k_{GCO_2} \cdot c_{CO_2}) + \rho_b \cdot k_{1pCO_2} \frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = \nabla [D_{CO_2} \cdot \nabla c_{CO_2}] + R_{CO_2}.$$

В (6) обозначено (7):

$$k_{pCO_2} = \frac{\partial c_{pCO_2}}{\partial c_{CO_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{CO_2}} \left[ \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} c_{CO_2} \right] = \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{(1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2})^2},$$

$$k_{1pCO_2} = \frac{\partial c_{pCO_2}}{\partial c_{Ca(OH)_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{Ca(OH)_2}} \left[ \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} c_{CO_2} \right] = \frac{K_{LCO_2} \cdot c_{pCO_2\_max}}{1 + K_{LCO_2} \cdot c_{CO_2}} \cdot \frac{\partial c_{pCO_2\_max}}{\partial c_{Ca(OH)_2}},$$

где  $k_{pCO_2}$  – изотерма адсорбции CO<sub>2</sub>;

$k_{GCO_2}$  – линейный коэффициент испарения CO<sub>2</sub>.

Аналогично, подставляя (5) в (3), получили уравнение для изменения концентрации  $H_2O$  (8), (9):

$$\begin{aligned} & \frac{\partial \theta}{\partial t} c_{H_2O} (1 - k_{G_{H_2O}}) + \frac{\partial c_{H_2O}}{\partial t} (\theta + \rho_b \cdot k_{p_{H_2O}} + \alpha_v \cdot k_{G_{H_2O}}) - \\ & - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} (\rho_p \cdot c_{p_{H_2O}} - k_{G_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}) + \rho_b \cdot k_{1p_{H_2O}} \frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial t} = \\ & = \nabla [D_{H_2O} \cdot \nabla c_{H_2O}] + R_{H_2O}. \end{aligned}$$

$$k_{p_{H_2O}} = \frac{\partial c_{p_{H_2O}}}{\partial c_{H_2O}} = \frac{\partial}{\partial c_{H_2O}} \left[ \frac{K_{L_{H_2O}} \cdot c_{p_{H_2O\_max}}}{1 + K_{L_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}} c_{H_2O} \right] = \frac{K_{L_{H_2O}} \cdot c_{p_{H_2O\_max}}}{(1 + K_{L_{H_2O}} \cdot c_{H_2O})^2},$$

$$k_{1p_{H_2O}} = \frac{\partial c_{p_{H_2O}}}{\partial c_{Ca(OH)_2}} = \frac{\partial}{\partial c_{Ca(OH)_2}} \left[ \frac{K_{L_{H_2O}} \cdot c_{p_{H_2O\_max}}}{1 + K_{L_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}} c_{H_2O} \right] =$$

$$= \frac{K_{L_{H_2O}} \cdot c_{p_{H_2O\_max}}}{1 + K_{L_{H_2O}} \cdot c_{H_2O}} \cdot \frac{\partial c_{p_{H_2O\_max}}}{\partial c_{Ca(OH)_2}},$$

где  $k_{p_{CO_2}}$  – изотерма адсорбции  $H_2O$ ;  
 $k_{G_{CO_2}}$  – линейный коэффициент испарения  $H_2O$ .

Для определения производных  $\frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial c_{p\_max}}$  в выражениях (7) и (9) оценивали максимальные концентрации адсорбированных на поверхности элементов пористой матрицы  $Ca(OH)_2$  молекул воды и углекислого газа. Частицы  $Ca(OH)_2$ , в первом приближении, рассматривали как сферы диаметра  $d$ . Максимальная концентрация адсорбированных молекул  $c_{p\_max}$  пропорциональна площади поверхности частицы  $Ca(OH)_2$ ;  $S_{Ca(OH)_2} = \pi \cdot d^2$ . С другой стороны, концентрация  $Ca(OH)_2$  в образце пропорциональна кубу диаметра частиц:

$$\begin{aligned} c_{Ca(OH)_2} &= \frac{V_{Ca(OH)_2}}{V_{обр.}} = \frac{m_{Ca(OH)_2}}{\mu_{Ca(OH)_2} \cdot V_{обр.}} = \\ &= \frac{n_{Ca(OH)_2} \cdot (4/3) \cdot \pi \cdot [d/2]^3 \cdot \rho_{p\_Ca(OH)_2}}{\mu_{Ca(OH)_2} \cdot V_{обр.}} \cdot d^3. \end{aligned} \quad (10)$$

Тогда искомая оценка:

$$d \cdot (c_{Ca(OH)_2})^{1/3} \Rightarrow c_{p\_max} = \alpha \cdot c_{Ca(OH)_2}^{2/3} \quad (11)$$

В выражении (11) коэффициент пропорциональности  $\alpha$ , который определяется в соответствии с данными эксперимента.

Скорость изменения концентрации  $CO_2 - R_{CO_2}$ ,  $H_2O - R_{H_2O}$  и  $Ca(OH)_2 - R_{Ca(OH)_2}$  в результате химической реакции (1) задаются кинетическими уравнениями [7]:

$$\begin{aligned} R_{CO_2} &= -k_{CO_2} \cdot c_{Ca(OH)_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{CO_2}}) \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{H_2O}}), \\ R_{H_2O} &= k_{H_2O} \cdot c_{Ca(OH)_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{CO_2}}) \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{H_2O}}), \\ R_{Ca(OH)_2} &= -k_{Ca(OH)_2} \cdot c_{Ca(OH)_2} \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{CO_2}}) \cdot (\rho_b \cdot c_{p_{H_2O}}). \end{aligned} \quad (12)$$

Выражения  $k_{CO_2}$ ,  $k_{H_2O}$ ,  $k_{Ca(OH)_2}$  для соответствующих реагентов (1) задают экспоненциальную зависимость скорости протекания реакции от температуры в соответствии с законом Аррениуса:

$$k = A e^{-\frac{E}{R \cdot T}}, \quad (13)$$

где  $E$  [Дж] – энергия активации;

$R$  [Дж/(моль·К)] – универсальная газовая постоянная;

$T$  [К] – температура.

Концентрация продукта реакции  $CaCO_3$  определяется выражением:

$$c_{CaCO_3}(x, y, t) = c_{Ca(OH)_2}(x, y, 0) - c_{Ca(OH)_2}(x, y, t) \quad (14)$$

Химическая реакция (1) протекает с выделением тепла, что приводит к разогреву образца и испарению воды как внутрь газовых «карманов» пористой матрицы, так и с внешней поверхности образца. Неравномерный разогрев образца также стимулирует диффузию молекул воды к его поверхности. Учёт потоков тепла в образце моделировался в приложении Heat Transferring Porous Media (Comsol):

$$(\rho \cdot C_p)_{cq} \cdot \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla (k_{cq} \nabla T) + Q_{Ca(OH)_2} - Q_{H_2O}, \quad (15)$$

где  $(\rho \cdot C_p)_{cq}$  [Дж/кг·К] =  $(1 - \varepsilon) \cdot \rho_p \cdot C_{pp} + \theta \cdot \rho_L \cdot C_{pL} + \alpha_v \cdot \rho_v \cdot C_{pv}$  – удельная теплоёмкость при постоянном давлении;

$\rho_p \cdot C_p$  – эквивалентная объёмная теплоёмкость твёрдой фазы;

$\rho_L \cdot C_{pL}$  – эквивалентная объёмная теплоёмкость жидкой фазы;

$\rho_v \cdot C_{pv}$  – эквивалентная объёмная теплоёмкость газовой фазы;

$T$  – абсолютная температура;

$k_{cq}$  [Вт/(м·К)] =  $(1 - \varepsilon) \cdot k_p + \theta \cdot k_L + \alpha_v \cdot k_v$  – эквивалентный коэффициент теплопроводности;

$k_{p,L,v}$  – теплопроводность твёрдого тела, жидкости и газовой фазы соответственно;

$Q_{Ca(OH)_2}$  [Вт/м<sup>3</sup>] =  $-\frac{\partial c_{Ca(OH)_2}}{\partial t} \cdot q$  – удельная тепловая мощность химической реакции карбонизации;

$q$  [Дж/моль] – удельный тепловой коэффициент химической реакции;

$Q_{H_2O}$  [Вт/м<sup>3</sup>] – «сток» тепла, связанный с испарением воды.

Испарение  $H_2O$  с поверхности и диффузия  $CO_2$  из внешней среды внутрь образца моделировались путём задания потоков масс соответствующих веществ  $W_{H_2O}$  и  $W_{CO_2}$  [Вт/(м<sup>2</sup>·с)] через границу образца.

Связанные с процессами испарения и теплообмена с окружающей средой потери тепла определялись по формуле:

$$Q_{H_2O} = \mu_{H_2O} \cdot \lambda_T \cdot N - h \cdot (T_{ext} - T), \quad (16)$$

где  $\mu_{H_2O}$  – молярная масса воды;

$\lambda_T = a\sqrt{T_{\max} - T}$  – удельная теплота парообразования воды в зависимости от температуры  $T$ ;  
 $\dot{N}$  кг/(м<sup>2</sup>·с) – поток испаряемого вещества;  
 $h$  [Вт/(м<sup>2</sup>·К)] – коэффициент теплопроводности газовой среды камеры, отнесённый к расстоянию передачи теплового потока;  
 $T_{\text{ext}}$  – внешняя температура.

Величина коэффициента  $a = 138$  [кДж/(кг·К<sup>1/2</sup>)] определялась путём интерполяции экспериментальных данных по парообразованию воды [13].

Таким образом, математическая модель принудительной карбонизации известковых образцов представляет собой комплекс взаимосвязанных нелинейных дифференциальных уравнений, которые описывают поведение базовых параметров процесса принудительного карбонатного твердения систем на основе известки (концентрации веществ реагентов, образованных в результате химической реакции исходных веществ, изменение водосодержания и температуры образца) в произвольный момент времени в заданной точке образца.

Численное решение системы нелинейных дифференциальных уравнений организовано в виде отдельной программы в пакете мультифизического моделирования **COMSOL Multiphysics** (Femlab). С помощью графического интерфейса данного программного комплекса были получены визуальные решения процессов принудительной карбонизации известковых образцов полусухого прессования (начальное водосодержание известки составляло 10 % мас., удельное давление прессования образцов – 10 МПа). Визуализация производилась в виде раскрашенной поверхности поперечного сечения известкового образца-цилиндра диаметром 30 мм (рис. 2–4).

Полученные диаграммы изменения состояния известковой системы, представленные на рисунках 2–4, достаточно точно согласовываются с опытными данными, которые получали при карбонизации известковых образцов при сходных условиях. Так, например, сравнивая модельную визуализацию

процесса превращения Ca(OH)<sub>2</sub> в CaCO<sub>3</sub> (см. рис. 2) с опытным определением толщины карбонизированного слоя (рис. 5), можно отметить идентичность модели и реального образца. Процесс превращения Ca(OH)<sub>2</sub> в CaCO<sub>3</sub> начинается на поверхности образцов и постепенно с течением времени продвигается вглубь образца по мере диффузии CO<sub>2</sub>. Т. е. процессом, лимитирующим процесс карбонизации Ca(OH)<sub>2</sub>, является диффузия CO<sub>2</sub>.

Построенная компьютерная модель позволяет комплексно исследовать процесс карбонизации известкового камня, изучая одновременно, как структурные преобразования, так и количественные изменения водосодержания и температуру в системе, что в натурном эксперименте проследить достаточно сложно.

На рисунке 3 видно, что водосодержание известкового образца, полученного при данных условиях, после карбонизации в течение 3600 с увеличивается, а с увеличением времени выдерживания в среде CO<sub>2</sub> начинает снижаться. Сравнивая экспериментальные данные изменения влажности известковых образцов при их принудительной карбонизации с моделью (табл. 2), можно констатировать, что расчётные данные, полученные в ходе математического и компьютерного моделирования, адекватно отражают изменение данного параметра. Кроме того, компьютерная модель позволяет исследовать количественное содержание воды в различных слоях опытного образца.

Динамика изменения температуры согласно компьютерной модели (см. рис. 4) показывает, что известковый образец в процессе карбонизации разогревается до 374 К. Поскольку модель не учитывает принудительное охлаждение образца, температура поверхности образца выше, чем внутренних его слоёв. Экспериментально проверить эти данные довольно сложно, однако, учитывая подъем температуры в камере карбонизации при выдерживании образцов в среде CO<sub>2</sub> до 338 К, можно утверждать, что расчётные данные, полученные в компьютерной модели, близки к абсолютным температурным значениям в опытном образце.

**Таблица 2. Изменение водосодержания известковых образцов в зависимости от времени их принудительной карбонизации**

Время карбонизации, с	Данные водосодержания в образце	
	расчётные	экспериментальные
0	10,0	10,0
3600	10,8	11,0
4500	9,7	9,8
5300	9,6	9,7

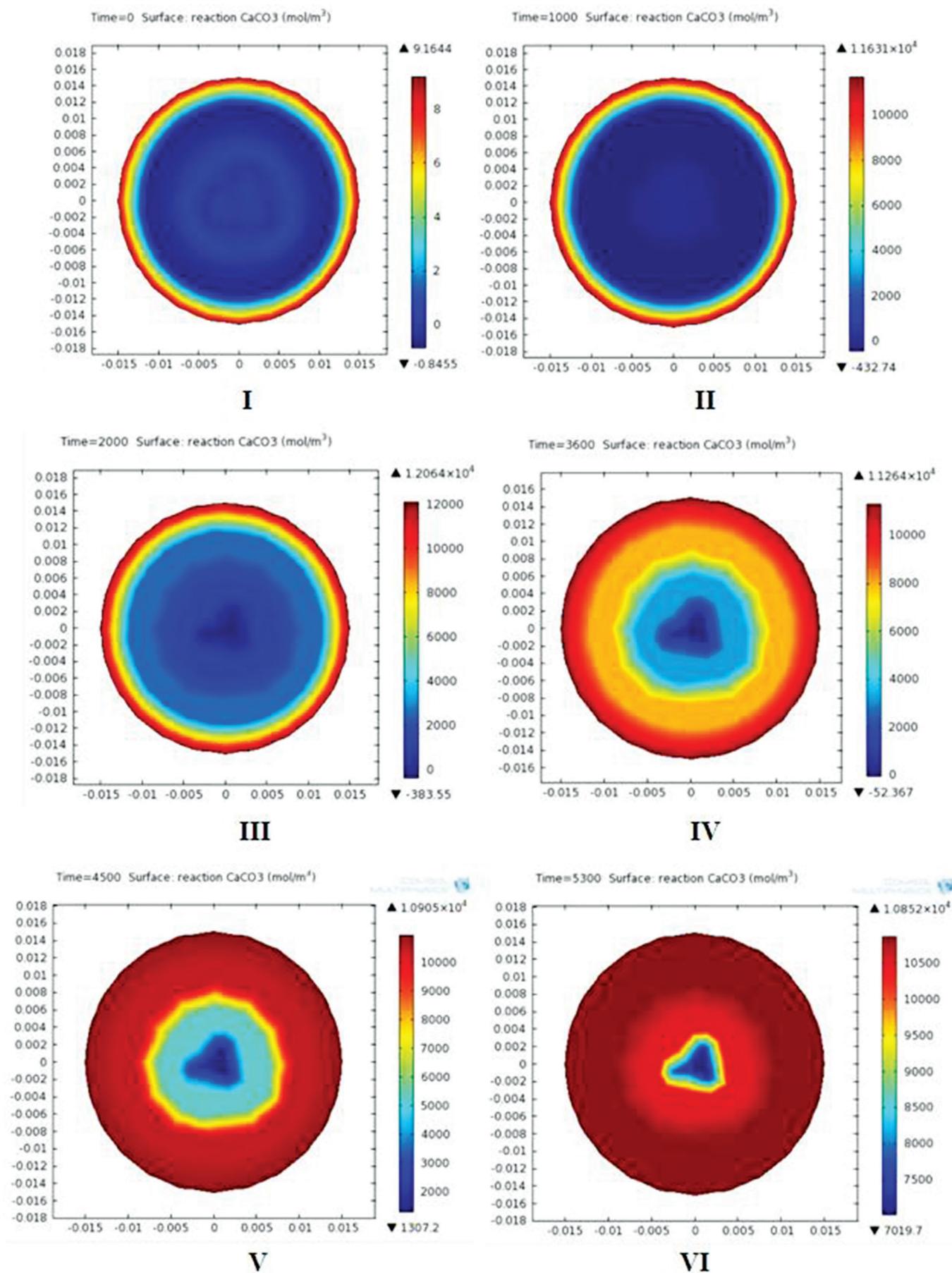


Рис. 2. Изменение содержания  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от времени карбонизации, с: I – 0; II – 1000; III – 2000; IV – 3600; V – 4500; VI – 5300

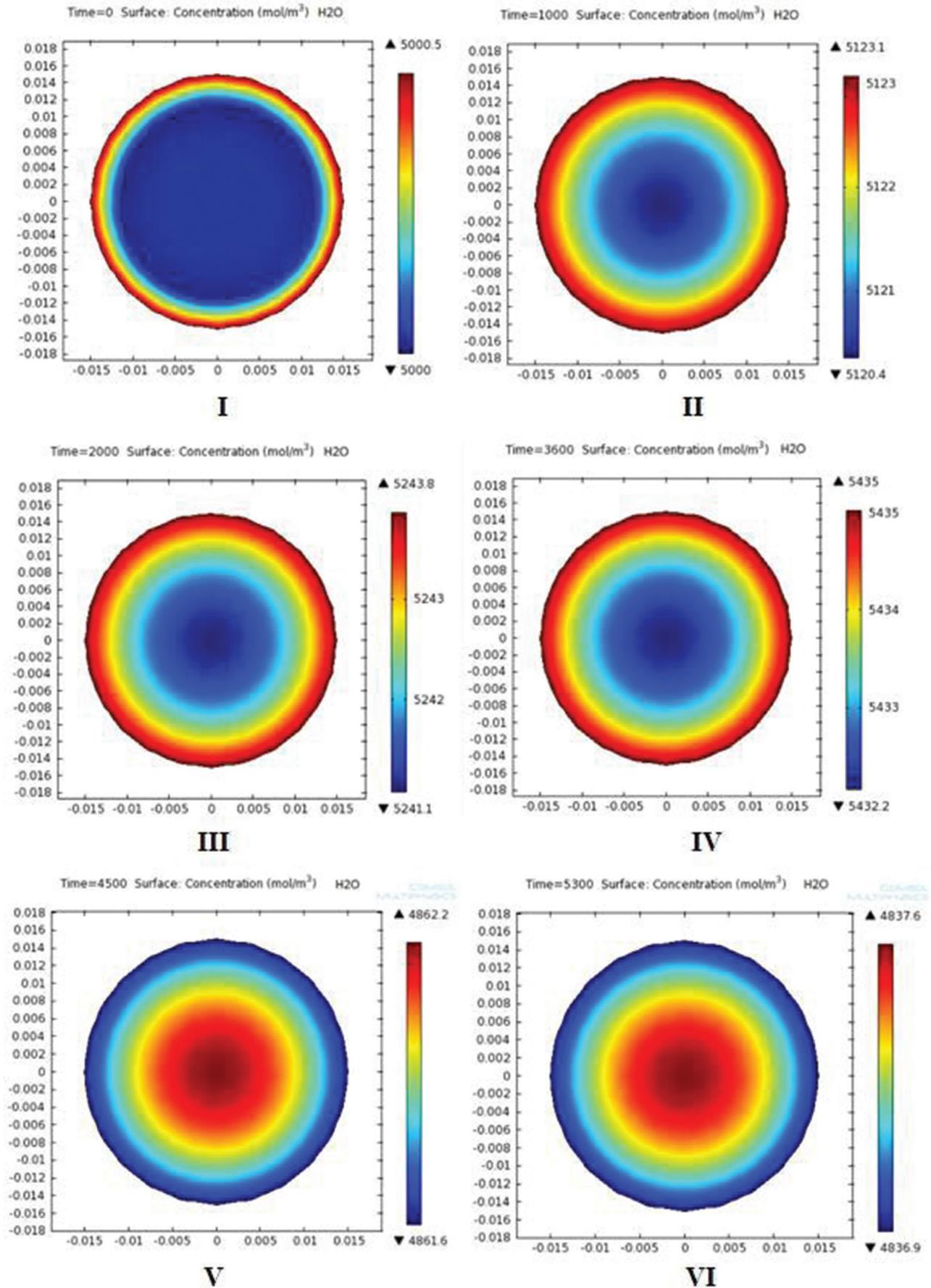


Рис. 3. Изменение водосодержания в системе в зависимости от времени карбонизации, с: I – 0; II – 1000; III – 2000; IV – 3600; V – 4500; VI – 5300

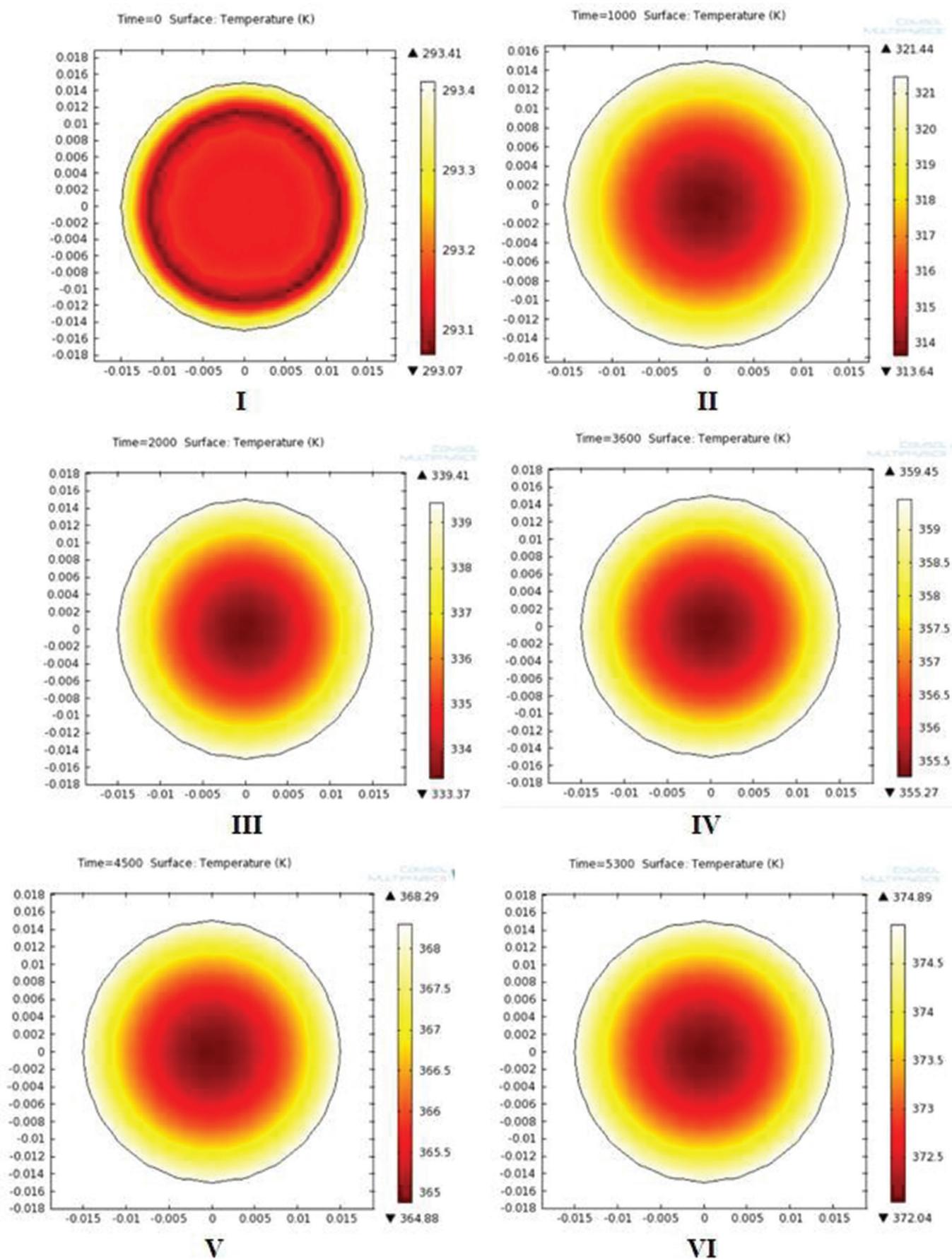


Рис. 4. Изменение поля температур в поперечном сечении образца во время карбонизации, с: I – 0; II – 1000; III – 2000; IV – 3600; V – 4500; VI – 5300



Рис. 5. Толщина карбонизированного слоя известковых образцов в зависимости от времени карбонизации, с: а – 3600; б – 4500; в – 5300

а

б

в

Компьютерная модель позволяет проследить распределение градиента температур, объясняющего принцип распределения температурных полей в опытном образце. На рисунке 6 показана диаграмма распределения температурных полей в известковом образце в момент времени 1000 с принудительной карбонизации.

Из диаграммы видно, что температура повышается по мере продвижения фронта реакции карбонизации извести, который постепенно продвигается с поверхности вглубь образца. Сам температурный градиент направлен в сторону поверхности образца, т. к. температура окружающей среды образца ниже. Таким образом, перенос тепла, выделяемого во внутренних

слоях образца, направлен на периферию поверхности образца, что дополнительно нагревает его поверхностные слои. Кроме тепла, наружу переносятся и пары воды, вызывающие повышение концентрации  $H_2O$  на поверхности образца.

Полученные результаты позволяют сделать заключение, что для ускорения протекания реакции карбонизации извести необходимо обеспечивать активное принудительное охлаждение образцов. Это позволит избежать возможных температурных деформаций, а также будет способствовать ускорению процесса превращения извести в карбонат кальция, создавая более благоприятные условия для растворения в воде  $Ca(OH)_2$  и  $CO_2$  – неперенные

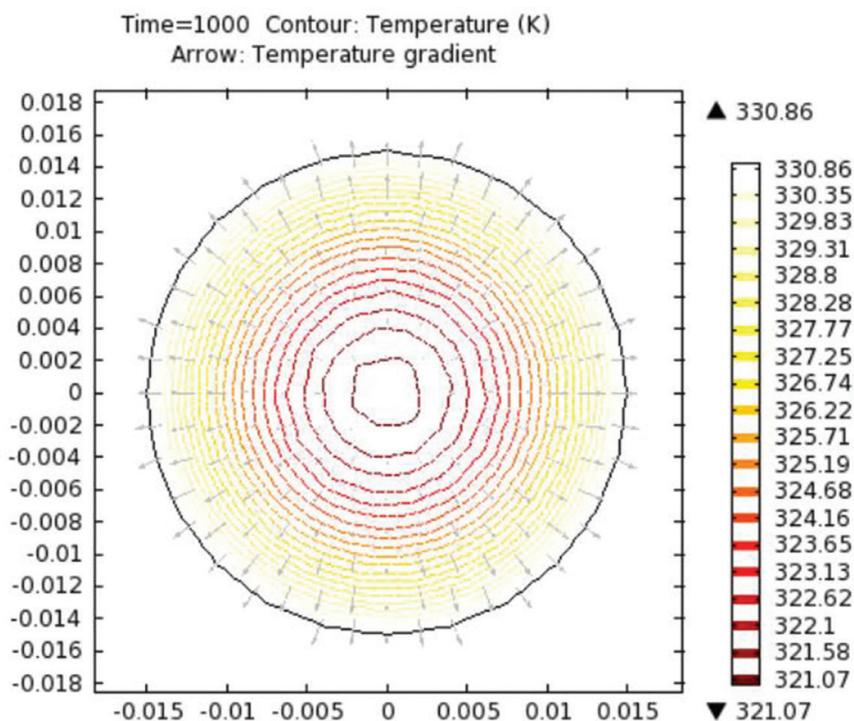


Рис. 6. Схема температурного поля образца

условия для протекания реакции карбонизации, — которое, как известно, с повышением температуры снижается.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана математическая модель процесса карбонизации гидроксида кальция, которая учитывает основные химические и физические процессы, а также технологические факторы карбонизационного твердения известесодержащих материалов. Модель описывает процессы изменения концентраций исходных веществ и образования  $\text{CaCO}_3$  за счёт диффузии, адсорбции, растворения и химических реакций. Кроме того, она учитывает тепловые эффекты, которыми сопровождается реакция карбонизация, и их влияние — как на процессы массопереноса (испарения) воды в системе, так и на изменение количества адсорбированного  $\text{CO}_2$ .

С помощью компьютерного моделирования исследованы процессы образования  $\text{CaCO}_3$  в зависимости от изменения водосодержания и температуры системы, влияющие на скорость реакции карбонизации и изменяющие параметры и характер всего процесса. Отмечено качественное и количественное соответствие полученных моделей и опытных данных. Установлено, что в процессе принудительного карбонатного твердения образцы на основе извести могут разогреваться до температуры 374 К, если не применять методы искусственного их охлаждения.

Таким образом, построенная физико-математическая модель позволяет с большой степенью достоверности изучать и контролировать процесс карбонизации изделий на основе извести полусухого прессования.

### Библиографический список

1. Zalmanoff, N. Carbonation of Lime Putties to Produce High Grade Building / N. Zalmanoff // *Rock Products*. — 1956. — September. — pp. 84–90.
2. Despotou, E. Literature study on the rate and mechanism of carbonation of lime in mortars / [Despotou E. Schlegel T., Shtiza A., Verhelst F.] // *9th International Masonry Conference at Guimaraes (Portugal on 7-9 July 2014)*. — 2014. — pp. 1–12.
3. Kaliyavaradhan, S.K. Potential of CO<sub>2</sub> sequestration through construction and demolition (C&D) waste — An overview / S.K. Kaliyavaradhan, T.C. Ling // *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*. — 2017. — 20. — pp. 234–242.
4. Гусев, Б.В. Основы математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. — М.: Научный мир, 2006. — 40 с.
5. Гусев, Б.В. Физико-математическая модель процессов атмосферной коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // *Науковий вісник ЛНАУ. Серія «Технічні науки»*. — Луганськ: ЛНАУ. — 2010. — № 14. — С. 217–227.
6. Аниканова, Т.В. К вопросу о механизме углекислотной коррозии строительных материалов / Т.В. Аниканова, Ш.М. Рахинбаев, М.В. Кафтаева // *Фундаментальные исследования*. — 2015. — № 5. — С. 19–26.
7. Стромберг, А.Г. Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. — М.: Высшая школа, 2001. — 527 с.
8. Сивухин, Д.В. Общий курс физики. Термодинамика и молекулярная физика / Д.В. Сивухин. — М.: Физматлит, 2005. — 544 с.
9. *Dynamics of Fluids in Porous Media* / J. Bear. — Elsevier Scientific Publishing, 1972.
10. Леонтьев, Н.Е. Основы теории фильтрации / Н.Е. Леонтьев. — М.: МГУ, 2009. — 88 с.
11. Langmuir, I. Chemical reaction at low temperatures / I. Langmuir // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1915. — vol. 37.
12. Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum / I. Langmuir // *J. Amer. Chem. Soc.* — 1918. — vol. 40.
13. Енохович, А.С. Справочник по физике и технике / А.С. Енохович. — М.: Просвещение, 1976. — 175 с.