

ДОСЛІДЖЕННЯ ІММОБІЛІЗУЮЧОЇ ЗДАТНОСТІ ЛУЖНОГО ЦЕМЕНТУ ПРИ ВИКОРИСТАННІ РІЗНИХ СПОЛУК ЗАЛІЗА

Ковальчук О.Ю., к.т.н., с.н.с.,
Пасько А.В.,
Зозулинець В.В.,
Бойко О.В.

*Київський національний університет будівництва і архітектури,
Науково-дослідний інститут в'язучих речовин і матеріалів ім. В.Д. Глуховського
ua.pasko@gmail.com*

Анотація. Наведено теоретичне обґрунтування отримання лужних цементів з використанням залізовмісних відходів, що здатні надійно утримувати сполуки важких металів в цементній матриці штучного каменю. Проведено дослідження процесів структуроутворення лужного цементу в присутності різних сполук заліза та визначено міцнісні характеристики штучного каменю в тісті. Основні продукти гідратації лужного цементу представлені переважно слабозакристалізованими низькоосновними гідросилікатами кальцію та кальцитом. Введення сполук заліза сприяє формуванню мінералів катофориту, що представлені натрій-кальцієвими залізовмісними сполуками. Досліджено ступінь іммобілізації важких металів в цементній матриці лужного цементу та підтверджено безпеку отриманих матеріалів для навколишнього середовища.

Ключові слова: лужний цемент, структуроутворення, важкі метали, сполуки заліза, іммобілізація, вилуговування.

ИССЛЕДОВАНИЯ ИММОБИЛИЗИРУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ЩЕЛОЧНОГО ЦЕМЕНТА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ РАЗНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Ковальчук А.Ю., к.т.н., с.н.с.,
Пасько А.В.,
Зозулинець В.В.,
Бойко О.В.

*Киевский национальный университет строительства и архитектуры,
Научно-исследовательский институт вяжущих веществ и материалов им. В.Д. Глуховского
ua.pasko@gmail.com*

Аннотация. Приведены теоретические обоснования получения щелочных цементов с использованием железосодержащих отходов, которые способны надежно удерживать соединения тяжелых металлов в цементной матрице искусственного камня. Проведено исследование процессов структурообразования щелочного цемента в присутствии разных соединений железа и определены прочностные характеристики искусственного камня в тесте. Основные продукты гидратации щелочного цемента представлены преимущественно слабозакристаллизованными низькоосновными гидросиликатами кальция и кальцитом. Введение соединений железа способствует формированию минералов катофорита, которые представлены натрий-кальциевыми железосодержащими соединениями. Исследовано степень иммобилизации тяжелых металлов в цементной матрице щелочного цемента и подтверждено безопасность полученных материалов к окружающей среде.

Ключевые слова: щелочной цемент, структурообразование, тяжелые металлы, соединения железа, иммобилизация, выщелачивание.

INVESTIGATION OF IMMOBILIZED ABILITY OF ALKALI ACTIVATED CEMENT USING VARIOUS IRON COMPOUNDS

Kovalchuk O.Yu., PhD, senior researcher,

Pasko A.V.,

Zozulynets V.V.,

Boiko O.V.,

*Kyiv National University of Construction and Architecture**Scientific Research Institute for Binders and Materials named after V.D. Glukhovsky*

ua.pasko@gmail.com

Abstract. Theoretical backgrounds for the production of alkali activated cements using iron-containing wastes, which are able to hold heavy metal compounds in the cement matrix of hardened stone reliably, have shown. The investigation of structure formation of alkali activated cements in the presence of different iron compounds was carried out and the strength characteristics of the hardened stone in the pastes were determined. The main hydration products of alkali activated cement are presented by mainly low-crystallized low-calcium hydrosilicates and calcite. The using of iron compounds promotes the formation of catophorite minerals, which are presented by sodium-calcium iron-containing compounds. The investigation of the hardened stone surface was carried out by SEM analysis which allowed identifying a new formation amorphous structure. The degree of immobilization of heavy metals in the cement matrix of alkali activated cement has been studied and confirms the safety of the obtained materials to the environment. The level of reliability of retaining of heavy metal compounds reaches up to 99%.

Keywords: alkali activated cement, structure formation, heavy metals, iron compounds, immobilization, leaching.

Вступ. За рахунок зростаючої потужності світової промисловості утворюється значна кількість техногенних відходів та супутніх продуктів, що потребують подальшої утилізації. Проте, через досить варіативний хімічний та мінералогічний склад техногенних відходів їх утилізація є нераціональною, оскільки вони є якісною сировиною для виробництва будівельних матеріалів. Однак, для виробництва традиційних будівельних матеріалів використовується лиш незначна кількість промислових відходів, оскільки значний їх вміст здатний погіршувати експлуатаційні характеристики кінцевого продукту.

З іншого боку, використання супутніх продуктів та відходів промисловості ускладнюється значним вмістом сполук важких металів (Fe, Cr, Ni, Cu, Zn та тощо), які з часом здатні вилугуватися та забруднювати навколишнє середовище.

Аналіз останніх джерел досліджень і публікацій. Термін «важкі метали» найчастіше розглядають не з хімічної, а з медичної та природоохоронної точок зору, таким чином, враховуються не тільки хімічні та фізичні властивості елемента, а й його біологічна активність та токсичність з врахуванням об'ємів використання в господарській діяльності [1, 2].

Сполуки заліза більшості випадків спричиняють позитивний вплив на живі організми, проте при підвищених концентраціях проявляють пагубну дію на навколишнє середовище. Тому, враховуючи загальну термінологію важких металів, можна стверджувати, що сполуки заліза підпадають під класифікацію важких металів [3].

Лужні цементи та бетони на їх основі, що розроблені науковою школою НДІВМ ім. Глуховського КНУБА здатні утилізувати значну кількість техногенних відходів шляхом утворення водостійкого каменю зі спеціальними властивостями [4-6]. Отримані компаунди демонструють можливість надійної утилізації техногенних відходів з високим вмістом залізовмісних сполук за допомогою алюмосилікатних в'язучих матеріалів, що забезпечується утворенням цеолітоподібних новоутворень аналогів природних цеолітів [7-9].

Дослідження процесів вилугування важких металів з цементної матриці демонструє, що розроблені матеріали здатні утилізувати відходи, що містять різні сполуки заліза та

нікелю, а надійність іммобілізації важких металів становить більше 99% [10].

Така висока іммобілізаційна властивість лужних цементів пояснюється тим, що сполуки важких металів у високолужному середовищі здатні утримуватися не лише завдяки фізичній взаємодії та фіксації, а й за допомогою хімічної взаємодії з продуктами гідратації [11].

Мета роботи полягає в дослідженні процесів структуроутворення лужних цементів в присутності різних сполук заліза та визначити їх вплив на процеси формування новоутворень в цементній матриці.

Сировинні матеріали та методи дослідження. З метою вивчення закономірності формування структури цементного каменю було виконано дослідження процесів структуроутворення модельних систем лужного цементу при використанні як компонентів різних сполук заліза (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Для дослідження фізико-хімічних властивостей було підготовлено склади цементів з використанням 10, 20, 30% заліза за масою і 90, 80, 70% за масою доменного гранульованого шлаку (м. Кам'янське, розмелений до питомої поверхні $450 \text{ м}^2/\text{кг}$ за Блейном), як лужний компонент було обрано кальциновану соду (згідно ГОСТ 5100-85) у кількості 5% зверх маси компонентів сухої суміші. Для цементного тіста фіксували тісто нормальної густоти та фізико-механічні характеристики (міцність на стиск у тісті).

Склад новоутворень лужних цементів та продуктів їх дегідратації вивчали за допомогою рентгенофазового, диференційно-термічного, термогравіметричного аналізів та електронної мікроскопії, а в якості досліджуваних складів було обрано склади цементу з вмістом сполук заліза до 20% (від загальної маси цементу).

Результати та обговорення. Розроблені склади лужних цементів та їх фізико-механічні характеристики представлені в таблиці 1.

Таблиця 1 – Склад і характеристики лужних цементів з використанням різних сполук заліза

| Маркування | Склад цементу, % за масою | | | ТНГ, % | Міцність, R_{ct} , МПа, після тверднення в нормальних умовах у віці, діб | | | |
|--------------------------|---------------------------|--------------------------|---------------|--------|--|------|------|------|
| | Шлак | Na_2CO_3 | Fe^+ | | 2 | 7 | 28 | 90 |
| Базовий склад | | | | | | | | |
| M1 | 100 | 5 | - | 23,5 | 15,7 | 16,9 | 44,6 | 50,0 |
| FeO | | | | | | | | |
| M2 | 90 | 5 | 10 | 23,5 | 40,0 | 40,0 | 52,6 | 66,6 |
| M3 | 80 | 5 | 20 | 23,5 | 34,3 | 51,6 | 66,6 | 69,4 |
| M4 | 70 | 5 | 30 | 23,5 | 30,0 | 45,4 | 58,3 | 45,0 |
| Fe_2O_3 | | | | | | | | |
| M5 | 90 | 5 | 10 | 25,5 | 13,7 | 23,7 | 23,7 | 30,0 |
| M6 | 80 | 5 | 20 | 25,5 | 11,2 | 16,3 | 17,9 | 28,7 |
| M7 | 70 | 5 | 30 | 25,5 | 5,0 | 10,5 | 10,0 | 17,5 |
| $\text{Fe}(\text{OH})_2$ | | | | | | | | |
| M8 | 90 | 5 | 10 | 23,5 | 34 | 48,8 | 61,7 | 66,6 |
| M9 | 80 | 5 | 20 | 23,5 | 33,3 | 36,1 | 43,8 | 47,3 |
| M10 | 70 | 5 | 30 | 23,5 | 48,6 | 51,2 | 61,1 | 55,3 |
| Fe_3O_4 | | | | | | | | |
| M11 | 90 | 5 | 10 | 23,5 | 48,6 | 63,8 | 64,1 | 44,4 |
| M12 | 80 | 5 | 20 | 23,5 | 29,4 | 47,2 | 61,1 | 44,4 |
| M13 | 70 | 5 | 30 | 23,5 | 38,0 | 56,1 | 73,1 | 50,0 |

За даними рентгенофазового аналізу (РФА) (рис. 1, а) фазовий склад новоутворень базового складу лужного цементу після 28 діб нормального тверднення представлений переважно слабозакристалізованими низькоосновними гідросилікатами кальцію (CSH (В)) ($d=0,307; 0,286; 0,274; 0,193 \text{ нм}$), а також кальцитом ($d=0,368; 0,262; 0,228; 0,209; 0,191; 0,188 \text{ нм}$). Додавання до лужного цементу оксиду (II) заліза (FeO) не змінює фазовий склад

новоутворень, проте спостерігається збільшення інтенсивності основних піків, що пояснюється значним ущільненням структури каменю та впливу сполук заліза на інтенсифікацію процесів структуроутворення. Результати РФА підтверджені даними диференційно-термічного аналізу (рис. 1, б). Ендоефект при 130 °С свідчить про виділення хімічно незв'язаної води. Присутність низькоосновних гідросилікатів кальцію підтверджується екзоэффектом на 810-840 °С на термограмі. При температурах від 50 до 500 °С спостерігається втрата маси, що свідчить про зневоднення гідросилікатів кальцію. Вивчення поверхні сколу штучного каменю показало утворення щільної аморфної структури з формуванням у товщі С-S-H гелю рентгеноаморфних сфероподібних новоутворень, що пояснює їх відсутність на кривих РФА. Фотографії поверхні сколу наведені на рисунку 2.

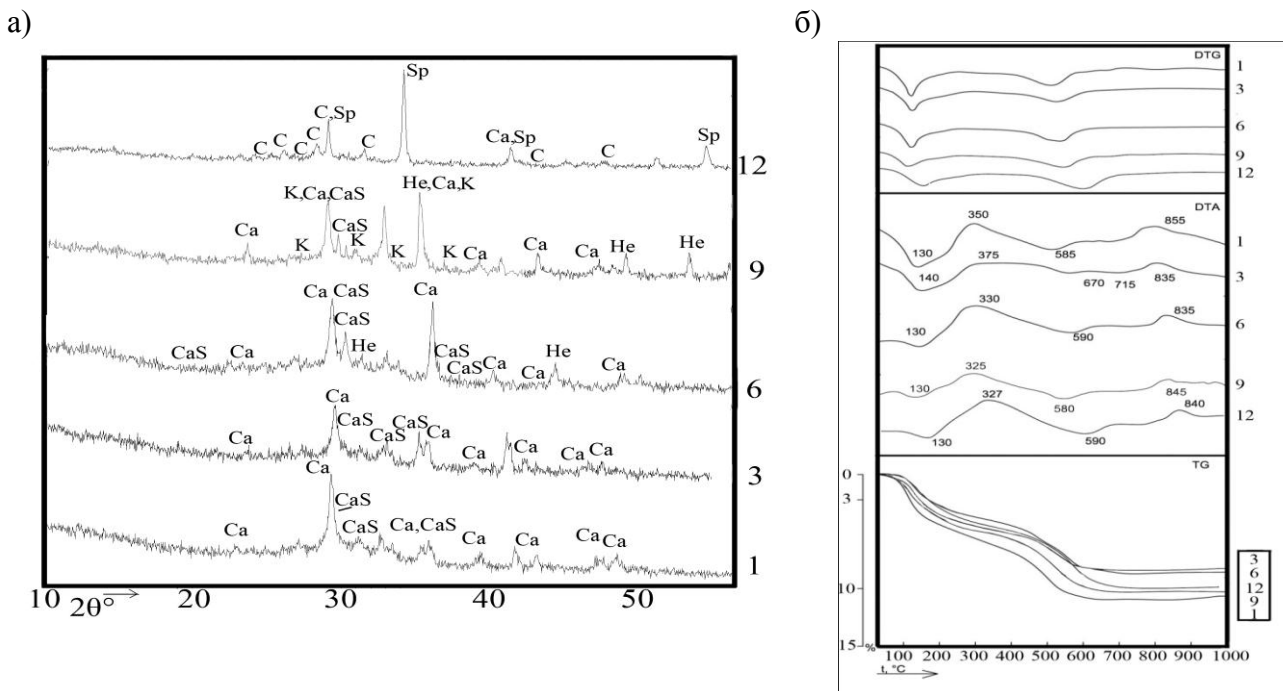


Рис. 1. Результати рентгенографічного (а) та дериватографічного (б) аналізів штучного каменю на основі лужних цементів, що містять сполуки заліза:

1 – базовий склад, 3 – 20% FeO, 6 – 20% Fe₂O₃, 9 – 20% Fe(OH)₂, 12 – 20% Fe₃O₄.

Примітка. С, Са – кальцит (CaCO₃), CaS – CSH (В), К – катофорит Na₂Ca(Mg,Fe)₄Al(Si₇Al)O₂₂(OH)₂, He – гематит (Fe₂O₃), Sp – магнетит (Fe₃O₄)

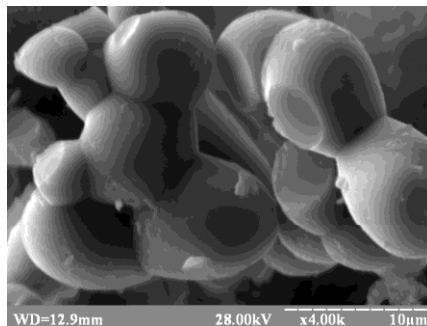


Рис. 2. Поверхня сколу штучного каменю при використанні сполук FeO

При використанні оксиду заліза (III) переважними продуктами гідратації є низькоосновні гідросилікати кальцію (CSH (В)) та кальцит. Використання Fe₂O₃ призводить до збільшення водопотреби, скорочення строків тужавлення цементного тіста та сповільнення набору міцності штучного каменю. Аналіз поверхні сколу штучного каменю показав, що цементна матриця представлена аморфною структурою, що унеможливорює детально визначити продукти гідратації за допомогою рентгенофазового аналізу, проте

встановлено, що на поверхні аморфної фази присутні лускоподібні новоутворення, що можуть бути представлені гідратованим оксидом заліза (III), що перешкоджає утворенню щільної структури цементної матриці. Фотографії поверхні сколу штучного каменю наведено на рисунку 3, а.

За результатами рентгенофазового аналізу використання гідроксиду заліза (II) як компоненту лужного цементу обумовлює формування додаткових новоутворень, які представлені мінералами катофориту $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{Mg},\text{Fe})_4\text{Al}(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ ($d=0,338; 0,301; 0,293$ нм) (рис. 1, а). Сполуки $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в присутності води і кисню переходить у стан $\text{Fe}(\text{OH})_3$, який в лужному середовищі розкладається з утворенням Fe_2O_3 , що пояснює присутність на кривій РФА гематиту. Утворення CSH (В) підтверджується ДТА ефектом на $825-855$ °С (рис. 1, б). Проте, у порах штучного каменю чітко встановлено наявність зростків голкоподібних мінералів, що переплітаються між собою, створюючи міцний каркас. Проте визначити їх за допомогою РФА не вдалося через їх рентгеноаморфність чи через незначну наявність в цементній матриці. Поверхня сколу штучного каменю зображена на рисунку 3, б.

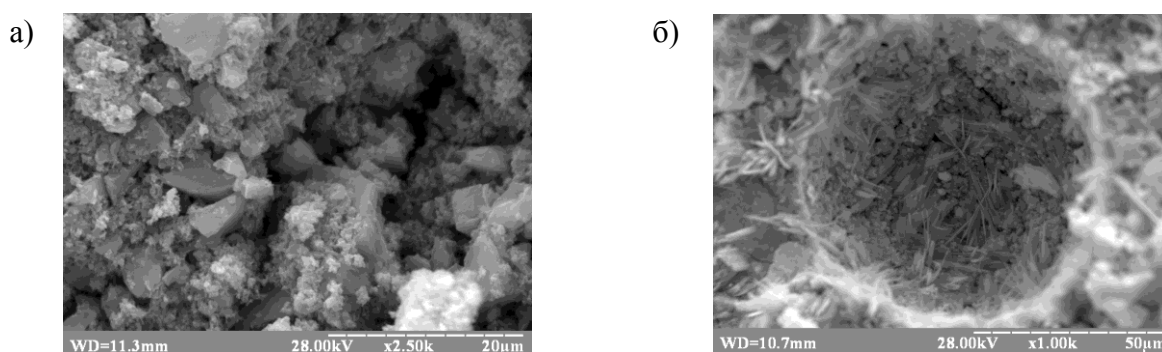


Рис. 3. Поверхня сколу штучного каменю при використанні:
а – сполуки Fe_2O_3 ; б – сполуки $\text{Fe}(\text{OH})_2$

При використанні Fe_3O_4 , як складової лужного цементу встановлено, що дана сполука заліза практично не змінює фазовий склад новоутворень порівняно з базовим. Продукти гідратації представлені переважно низькоосновними гідросилікатами кальцію та кальцитом. Піки ($d=0,297; 0,253; 0,171$ нм) належать магнетиту, що свідчить про незмінність форми заліза у лужному середовищі. Результати РФА підтверджені диференційно-термічним аналізом (рис. 1, б). Ендоефект при $130-140$ °С свідчить про виділення вільної води, $570-585$ °С – про термічне розкладення модифікації заліза. Екзоетфект при $840-855$ °С, а також втрата маси до 12% при температурному ефекті $50-550$ °С свідчить про присутність низькоосновних гідросилікатів кальцію. Результати підтверджені фотографіями поверхні сколу (рис. 4).

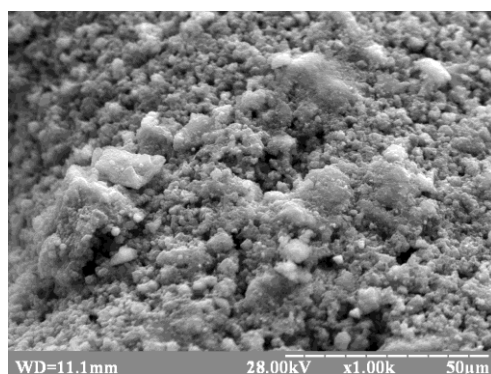


Рис. 4. Поверхня сколу штучного каменю при використанні сполук Fe_3O_4

Введення до складу лужного цементу різних сполук заліза має різнобічний вплив на міцнісні характеристики штучного каменю, що пояснюються проведеними фізико-хімічними дослідженнями. Ведення сполук заліза значно підвищують міцнісні характеристики штучного

каменю порівняно зі складом порівняння. Коригування кількості сполук заліза від 10 до 30% за масою цементу не впливає на міцнісні характеристики у межах складу. Проте, вміст Fe_2O_3 знижує міцність через утворення лускоподібних новоутворень, що погіршують процеси структуроутворення. Використання Fe_3O_4 на 90 добу викликає деструктивні явища цементного каменю, що спричинене здатністю частинок до агломерації через високу поверхневу енергією частинок, сприяючи утворення мікротріщин та зменшення міцності [12].

Для оцінки іммобілізуючих властивостей лужних цементів було проведено дослідження вилуговування важких металів з цементної матриці штучного каменю. Дослідження було проведено за статичним методом вилуговування. Результати проведених досліджень та масові концентрації іонів сполук заліза наведені на рисунку 5.



Рис. 5. Масові концентрації сполук заліза в дисперсійному розчині при статичному методі вилуговування

Аналіз результатів показав, що отримані дисперсійні середовища в процесі вилуговування лужних цементів мають масові концентрації сполук заліза нижчі ніж $0,2 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає вимогам СанПіН 2.1.4.1074-01. Сполуки заліза надійно локалізувалися та утримуються в цементній матриці лужного цементу за рахунок як фізичного, так і хімічного зв'язування сполук важких металів, що підтверджується за допомогою фізико-хімічних досліджень.

Висновки та перспективи подальших досліджень. Проведено фізико-хімічні дослідження, що підтверджують здатність сполук заліза активно взаємодіяти з лужним цементом та приймати участь в формуванні новоутворень. Основними продуктами гідратації лужних цементів є низькоосновні гідросилікати кальцію та кальцит. При використанні гідроксиду заліза (II) вдалось ідентифікувати мінерали катофориту, що підтверджує зв'язування сполук заліза у нерозчинні натрій-кальцієві сполуки. Проте, використання традиційних методів фізико-хімічних досліджень не дозволяють значною мірою дослідити процеси структуроутворення, які протікають в цементній матриці, що співпадає з результатами робіт [13, 14].

Міцність штучного каменю у тісті становить до 70 МПа, проте використання Fe_3O_4 спричинює розвиток деструктивних явища після 90 діб тверднення, що обумовлене високою поверхневою енергією магнетиту.

Дослідження іммобілізуючої здатності лужних цементів показали, що сполуки заліза надійно утримуються в цементній матриці штучного каменю, а масові концентрації сполук заліза в дисперсійному середовищі нижчі ніж $0,2 \text{ мг/дм}^3$, що відповідає вимогам СанПіН 2.1.4.1074-01.

Таким чином, на основі отриманих результатів встановлено, що сполуки заліза здатні взаємодіяти з лужним цементом не тільки фізично, а й хімічно, шляхом утворення нерозчинних сполук.

Подальші дослідження будуть направлені на розробку лужних цементів за високим вмістом залізовмісних відходів та визначення їх експлуатаційних характеристик.

Подяки. Автори висловлюють подяку за фінансову підтримку роботи, яка виконувалась в рамках бюджетного фінансування № 9ДБ-2016М, а також за розвиток теми досліджень у програмі наукового співробітництва COST Action CA15202 “Self Healing concrete: the path to sustainable construction”. <https://www.sarcos.eng.cam.ac.uk/>

Література

1. Металлы. Энциклопедический словарь юного химика. 2-е изд. / Сост. В. А. Крицман, В. В. Станцо. – М.: Педагогика, 1990. – С. 141-144. – 320 с.
2. А.Т. Пилипенко, В.Я. Починок, И.П. Серета, Ф.Д. Шевченко. Металлы. Общие свойства металлов // Справочник по элементарной химии / под ред. академика АН УССР А. Т. Пилипенко. – К.: Наукова думка, 1985. – С. 341-342. – 560 с.
3. Duffus J. “Heavy metals” – a meaningless term? / J. Duffus // Pure Appl. Chem. – 2002. – Vol. 74. – P. 793–807.
4. Petropavlovsky O. Alkaline cements for heavy metal localization / O. Petropavlovsky, J. Samoilenko // Proc. First international conference held at the Scientific-Research Institute on Binders and Materials named V.D. Glukhovskiy. – P. 1121–1126.
5. Глуховский В. Д. Грунтосиликатные изделия и конструкции / В. Д. Глуховский. – Київ: Будівельник, 1967. – 125 с.
6. Krivenko P. Genesis of structure and sulfate resistance of fly ash alkali activated cements / P. Krivenko, O. Kovalchuk, V. Grabovchak // Second International Conference on Advanced in Chemically-activated materials (CAM-2014, China). – 2014. – P. 367–374.
7. Кривенко П. Лужні цементы: структура та властивості / П. Кривенко, О. Ковальчук // Вісник ДНАБА. Сучасні будівельні матеріали. – 2015. – №1(105). – С. 59–63.
8. Kovalchuk O. Mix design of high volume fly ash alkali activated cement / O. Kovalchuk, R. Drochitka, P. Krivenko // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1100. – P. 36–43.
9. Krivenko P., Cao H., Weng L., Petropavlovskii O., Kovalchuk O.Yu. Special hybrid alkali activated cements for immobilization of salt concentrates of low-level radioactive wastes // Proceed. 19th Internat. Conf. “Ibausil”. – Weimar (Germany). – 2015. – P. 1-0820 – 1-0827.
10. 127. Krivenko P. Utilization of industrial waste water treatment residues in alkali activated cement and concretes / P. Krivenko, O. Kovalchuk, A. Pasko // Key Engineering Materials. – 2018. – P. 35–38.
11. Rostovskaya G. Alkaline Binders Based On Bauxite Red Sludges / G. Rostovskaya // Alkaline Cements and Concretes. – 1994. – Vol. 1. – P. 329–346.
12. Khoshakhlagh A. Effects of Fe₂O₃ nanoparticles on water permeability and strength assessments of high strength self-compacting concrete / A. Khoshakhlagh, A. Nazari, G. Khalaj // J Mater Sci Technol. – 2012. – Vol. 28. – P. 73–82.
13. The Characterization of Steel Slag by Alkali Activation [Електронний ресурс] / [H. Aziz, K. Zulkifly, K. Sakkas etc.] // Open Access Library Journal. – 2017. – Режим доступу до ресурсу: <http://www.scirp.org/Journal/PaperInformation.aspx?PaperID=80267>.
14. Radenovic A. Characterization of Ladle Furnace Slag from Carbon Steel Production as a Potential Adsorbent [Електронний ресурс] / A. Radenovic, J. Malina, T. Sofilic // Advances in Materials Science and Engineering. – 2013. – Режим доступу до ресурсу: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2013/198240/>.

Стаття надійшла 25.04.2018