УДК 666.942.2 DOI: https://doi.org/10.18664/1994-7852.162.2016.78457

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ АЗОТНОКИСЛОГО КАЛЬЦИЯ НА ЭМИССИЮ АММИАКА ИЗ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Доктора техн. наук Г. Н. Шабанова (НТУ «ХПИ»), С. М. Логвинков (ХНЭУ), канд. техн. наук Т. В. Школьникова, млад. науч. сотруд. В. Н. Шумейко (НТУ «ХПИ»)

ВПЛИВ ДОБАВКИ АЗОТНОКИСЛОГО КАЛЬЦІЮ НА ЕМІСІЮ АМІАКУ З ЦЕМЕНТНОГО КАМЕНЮ

Доктори техн. наук Г. М. Шабанова (НТУ «ХПІ»), С. М. Логвінков (ХНЕУ), канд. техн. наук Т. В. Школьнікова, молодш. наук. співроб. В. М. Шумейко (НТУ «ХПІ»)

THE INFLUENCE OF ADDITIVE OF CALCIUM NITRATE ON AMMONIA EMANATION FROM CEMENT STONE

Dr. Tech. Sc. G.N. Shabanova, S.M. Logvinkov, Cd. Tech. Sc. T.V. Shkolnikova, J. Res. V.N. Shumejko

Рассмотрена одна из возможных причин, обусловливающая накопление азотсодержащих соединений в портландцементе. Проведен анализ диаграммы состояния $Fe–C–N_2–O_2$ и выполнена тетраэдрация указанной системы. Рассчитаны и представлены геометро-топологические характеристики строения системы. Теоретически обоснована возможность синтеза нитридов железа при получении портландцементного клинкера. Предложено решение по разработке специальных мер снижения эмиссии аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента. Представлены результаты исследования влияния азотнокислого кальция в сверхмалых концентрациях на интенсификацию эмиссии аммиака при гидратации и на свойства цементного камня.

Ключевые слова: *портландцементный клинкер, эмиссия аммиака, физико-химическая система, тетраэдрация, синтез, добавка, гидролиз, свойства.*

Розглянута одна з можливих причин, що обумовлює накопичення азотвмісних сполук у портландцементі. Проведено аналіз діаграми стану $Fe–C–N_2–O_2$ та виконана тетраедрація зазначеної системи. Розраховано й наведено геометро-топологічні характеристики будови системи. Теоретично обґрунтовано можливість синтезу нітридів заліза при отриманні портландцементного клінкеру. Запропоновано рішення щодо розроблення спеціальних заходів зі зниження емісії аміаку з будівельних матеріалів і конструкцій, які виготовлені із застосуванням портландцементу. Подано результати дослідження впливу азотнокислого кальцію у наднизьких концентраціях на інтенсифікацію емісії аміаку при гідратації і на властивості цементного каменю.

Ключові слова: *портландцементний клінкер, емісія аміаку, фізико-хімічна система, тетраедрація, синтез, добавка, гідроліз, властивості.*

The increased number of ammonia emanation from building constructions leads to necessity to determine the reasons of given undesirable process. As a consequence, specific measures and methods for neutralization of harmful effect of ammonium compounds as well as other harmful contaminants, which are present in raw materials of concrete mixes, on humans and environment

should be developed. One of the possible reasons for the accumulation of nitrogen-containing compounds in Portland cement is considered. The analysis of the phase diagram Fe–C–N_2–O_2 is given. Division of the system on the tetrahedrons has been fulfilled. Geometrical and topological characteristics of the system structure have been calculated. The possibility of iron nitrides synthesis under conditions of Portland cement clinker manufacturing has been grounded theoretically. The way for development of special measures for reducing the ammonium emanation from Portland cement based buildings materials and constructions is proposed. One is based on use of additives which could intensify the ammonia emanation during mixing and at the initial stages of cement stone hardening. As a result the concentration of nitrogen-containing compounds as well as risks for human health is reduced considerably in comparison with prolonged ammonia emanation from building constructions. Mechanisms for development of hydrolysis process stages in the presence of low concentrations of calcium nitrate are proposed. The results of investigation of influence of calcium nitrate low concentrations on ammonia emanation intensification at the hydration as well as hydrophobic and dense microstructure formation are presented. It is determined that increased physical and chemical properties are in dependence on cement stone microstructure. The possibility of activation of sulfate-ion by calcium nitrate contained in traditional additive for Portland cement clinker grinding – gypsum – is noted.

Keywords: *Portland cement clinker, ammonia emanation, physical-chemical system, division on tetrahedrons, synthesis, additive, hydrolysis, properties.*

Введение. В современных условиях отмечается тенденция не только к повышению комфортности жилых и офисных помещений, но и к экологотоксической безопасности элементов их конструкций. К строительным изделиям и отделочным материалам на основе портландцемента до недавнего времени не имелось претензий санитарно-гигиенического характера. Однако стремление к интенсификации производственных процессов и к технико-экономической рационализации рецептур сырьевых компонентов в технологии портландцемента, обусловливает новые риски по накоплению азотсодержащих соединений с последующей эмиссией аммиака [1].

Анализ последних исследований и публикаций. Среди возможных причин, обусловливающих накопление азотсодержащих соединений в портландцементе, можно выделить следующие:

1) применение в составе исходной сырьевой шихты компонентов, загрязненных в результате их повторного использования, в частности, песчаных смесей с высоким содержанием остаточных аммонийных солей и антиобледенительных реагентов;

2) использование интенсификаторов помола цементного клинкера с высокой концентрацией алканоламинов, прежде всего триэтаноламина и триизопропаноламина;

3) утилизация в обжиге вторичных энергетических ресурсов – отходов тканевого производства, резинотехнических изделий, шламов с высоким содержанием органических соединений и др.;

4) применение минеральных добавок при помоле клинкера, например, зол тепловых электростанций и шлаков металлургического производства с высоким содержанием хемосорбированных соединений азота;

5) смешение размолотого клинкера с пуццолановыми тонкодисперсными добавками, имеющими в составе высокое содержание мочевины и ионов аммония, в частности, пыль электрофильтров после печей ферросплавного производства и вращающихся печей различного назначения;

6) коррекция режима обжига клинкера с возможным установлением в

высокотемпературных зонах печи восстановительных условий, что обусловливает образование нитридов, прежде всего нитридов железа.

Безусловно, отмеченные причины не охватывают полный перечень и различаются по степени реального проявления. Так, азотсодержащие компоненты сырьевой шихты в ходе высокотемпературного обжига должны в значительной мере разлагаться до газообразных продуктов и удаляться с дымовыми газами. Не более реалистичным представляется и существенное количество алканоламинов в портландцементе из-за малых концентраций при применении в качестве интенсификаторов помола клинкера. Кроме того, алканоламины стабильны в щелочных условиях гидратационного твердения портландцементного теста и не могут рассматриваться в качестве источников эмиссии аммиака без присутствия специальных катализаторов. Более высокий реальный риск образования в портландцементе источников эмиссии аммиака может возникать по 4-й и 5-й причинам. Однако эти причины должны носить эпизодический характер и не проявляться фактически на всех марках портландцементов от различных производителей, а это явление отмечается исследователями различных стран [2]. Последняя из шести отмеченных причин рассматривается в публикации [1] в качестве реалистичной и способной проявляться в портландцементах различных марок.

Определение цели и задачи исследования. Самостоятельным вопросом, требующим дополнительных комплексных исследований, является установление того, в какой период времени эмиссия аммиака из строительных изделий и материалов на основе портландцемента более вредно влияет на жизнедеятельность человека: в сравнительно короткий период гидратации и твердения портландцементного камня или в долговременный период эксплуатации соответствующих строительных конструкций и сооружений. По нашему мнению, априори может быть принята точка зрения о более вредном влиянии аккумулированных в затвердевшем цементном камне источниках эмиссии аммиака и долговременном его выделении. Поэтому полагаем позитивным влияние добавок, способных интенсифицировать эмиссию аммиака в период затворения и в начальные сроки твердения цементного камня, что значительно уменьшает концентрацию азотсодержащих соединений и риски для здоровья человека при длительном выделении аммиака из строительных конструкций.

Цель работы предусматривала выполнение теоретического обоснования возможности синтеза нитридов железа в портландцементном клинкере и экспериментальное исследование влияния азотнокислого кальция в сверхмалых концентрациях на интенсификацию эмиссии аммиака при гидратации и на свойства твердеющего цементного камня.

Основная часть исследования. *Теоретические предпосылки и исследования.* В публикации [1] отмечается определенный исторический момент – появление первого патента США в конце 50-х годов прошлого века на применение карбамида (мочевины) в качестве ускорителя твердения портландцементных композиций. В патенте сообщалось, что карбамид разлагается при твердении цементного камня с образованием аммиака. Поэтому в качестве начальной гипотезы об источниках эмиссии аммиака в портландцементе предполагались именно химические добавки, прежде всего содержащие химические соединения, в которых азот проявляет степень окисления, тождественную с аммиаком, – минус три: пластификаторы, в частности, на основе сульфированных меламинформальдегидных производных; регуляторы твердения,

например, содержащие аминокислоты $R_1(NH_2)R_2COOH$, карбамиды $CO(NH_2)_2$ и амиды карбоновых кислот R_3CONH_2; азотсодержащие добавки биоцидного действия и др. Кроме того, исключали из числа добавок, способных быть источником эмиссии аммиака, химические соединения, в которых азот находится в степени окисления плюс три и плюс пять, в частности, нитриты и нитраты, т.к. полагали отсутствие в портландцементе веществ, способных восстановить азот из таких окисленных соединений.

В работе [1] с термодинамических позиций рассматривается возможность синтеза нитридов железа в портландцементном клинкере из вюстита – оксида железа (+ 2) и азота в восстановительных условиях обжига. В свою очередь оксид двухвалентного железа рассматривается в качестве продукта разложения браунмиллерита $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$ в подобных условиях:

$$2Ca_4Al_2Fe_2O_{10} + C \rightarrow 2Ca_3Al_2O_6 + 4FeO + 2CaO + CO_2, \quad (1)$$

$$Ca_4Al_2Fe_2O_{10} + CO \rightarrow Ca_3Al_2O_6 + 2FeO + CaO + CO_2. \quad (2)$$

Суммарно:

$$3Ca_4Al_2Fe_2O_{10} + C + CO \rightarrow 3Ca_3Al_2O_6 + 6FeO + 3CaO + 2CO_2. \quad (3)$$

К сожалению, в работе [1] не приведены исходные термодинамические данные и методика расчета изменений энергии Гиббса реакций синтеза нитридов железа. Кроме того, некоторые из результатов исследования имеют дискуссионный характер, а расчеты выполнены только до температур ниже 1000 °С. Так, по результатам расчетов (реакции № 3 и № 4 [1]) синтез Fe_2N термодинамически ограничен до 200 °С и в условиях высокотемпературного обжига клинкера портландцемента не должен осуществляться. Однако в экспериментах [1] Fe_2N был идентифицирован рентгенографически по характерным дифракционным максимумам: d = 0,336; 0,241; 0,219 и 0,163 нм. Кроме того, в экспериментах [1] не синтезировался Fe_8N, образование которого спрогнозировано термодинамическими расчетами (в работе [1] реакции № 7 и № 8). По нашему мнению, отсутствие Fe_8N в продуктах обжига можно объяснить кинетическими причинами, т.к. известно [3] о его очень медленном образовании в малоуглеродистых сталях (месяцы), чем обусловлено понижение их пластичности. Однако для устранения противоречия между результатами термодинамических расчетов и экспериментами в отношении синтеза Fe_2N, требуется проведение дополнительных исследований. Корректно выполнить проверочные расчеты не представлялось возможным из-за отсутствия термодинамических данных, тождественных в работе [1]. Поэтому нами проведен анализ диаграммы состояния Fe – C – N_2 – O_2 в соответствии с методикой исследований многокомпонентных физико-химических систем [4, 5, 6].

Проверка стабильности нитридов железа по результатам анализа литературных источников показала [7]:

– орторомбический нитрид Fe_2N имеет узкую область гомогенности и неустановленный в настоящее время температурный предел существования;

– Fe_4N образует небольшую (2-3 ат. % азота) концентрационную область твердых растворов и выше 680 °С подвергается полному твердофазному растворению в ε-фазе, которая при указанной температуре занимает примерный концентрационный интервал 15-33 (ат. % азота);

– Fe_8N не рассматривается стехиометрическим соединением, не занесен в современную базу рентгенографических данных и на диаграмме состояния (рис. 1 [7]) его можно соотнести к близкой по форме вертикали кривой сольвуса, разграничивающей область аустенитоподобных твердых растворов на основе γ-Fe с ε-фазой и простирающуюся от 650 °С до экспериментально неопределенной температуры.

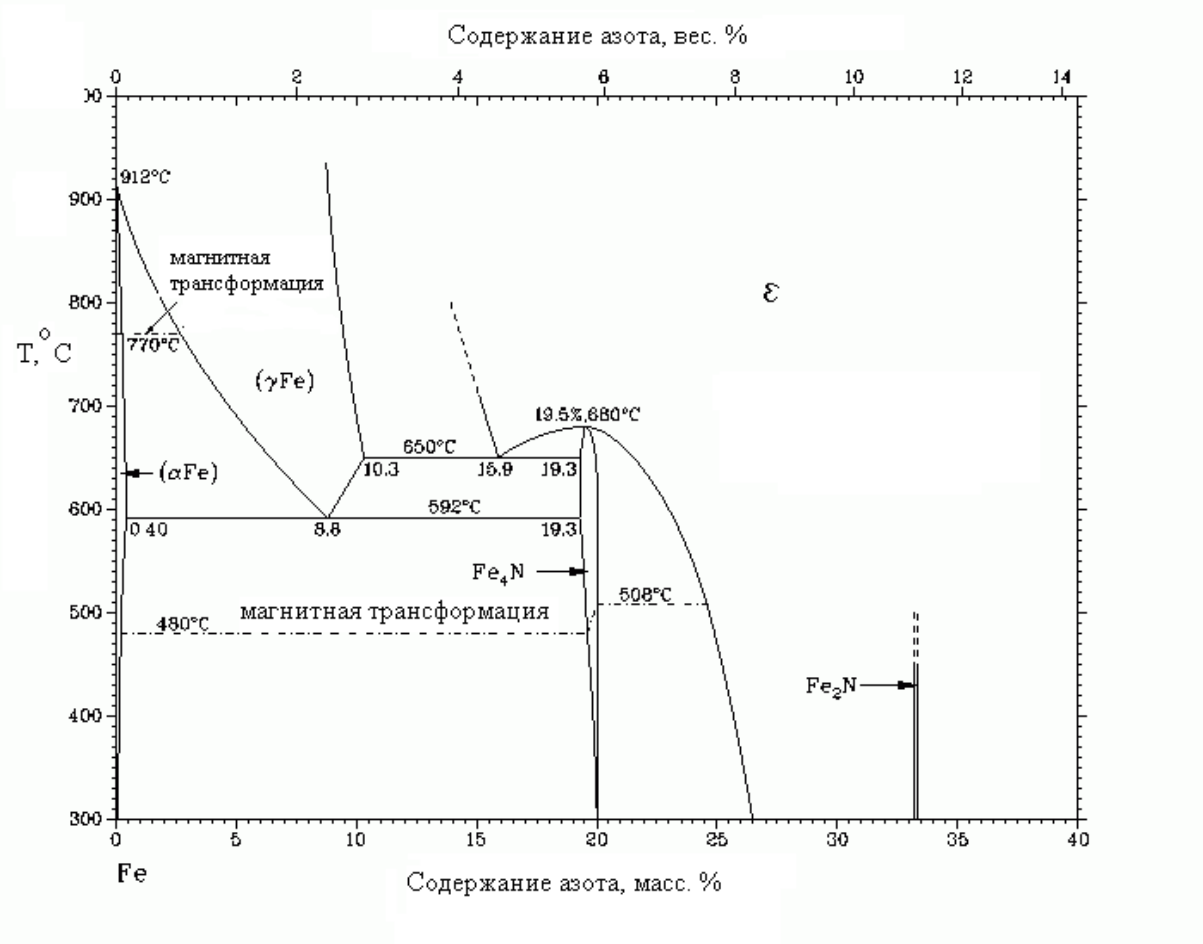

Рис. 1. Диаграмма состояния Fe – N

Отмеченные сведения важны для дальнейших исследований, но на данном этапе приняты исходные представления [1] о всех указанных нитридах, как о стехиометрических соединениях с неограниченным температурным интервалом существования.

Триангуляция тройных подсистем не требует дополнительных исследований и устанавливается в ходе логического анализа. В подсистеме Fe – C – O_2 все конденсированные соединения с очевидностью сосуществуют с CO_2, как оксидом с высшей степенью окисления. Соответственно существуют конноды CO_2 – FeO, CO_2 – Fe и CO_2 – Fe_3C, а наличие конноды Fe_3C – CO однозначно по геометро-топологическим принципам триангуляции. Учитывая в подсистеме Fe – C – N_2 только существование нитридов железа Fe_2N, Fe_4N и Fe_8N, а также карбида железа Fe_3C (цементит), возможен единственный вариант триангуляции с существованием коннод: Fe_3C – Fe_8N, Fe_3C – Fe_4N, Fe_3C – Fe_2N и Fe_3C – N_2. В подсистеме C – N_2 – O_2 множество оксидов

азота можно в общей форме учесть формальной записью NO_x, где стехиометрический коэффициент x отображает вариации соотношений N/O. При этом триангуляция однозначна и определена наличием коннод: N_2 – CO, N_2 – CO_2 и NO_x – CO_2. В подсистеме Fe – N_2 – O_2 оксиды железа FeO, Fe_3O_4 и Fe_2O_3 с очевидностью сосуществуют с N_2, что определяет существование коннод FeO – N_2, Fe_3O_4 – N_2 и Fe_2O_3 – N_2, а также Fe_2O_3 – NO_x. В таком случае дальнейшая триангуляция возможна только за счет сосуществования FeO с нитридами железа, что определяет наличие соответствующих коннод: FeO – Fe_2N, FeO – Fe_4N и FeO – Fe_8N.

Объединение триангулированных подсистем в концентрационный тетраэдр системы Fe – C – N_2 – O_2 (рис. 2) указывает на однозначность ее тетраэдрации за счет стабильности трех “внутренних” (проходящих в концентрационном пространстве системы) коннод: Fe_2N – CO_2, Fe_4N – CO_2 и Fe_8N – CO_2.

В тетраэдрированной системе (рис. 2) существует 14 элементарных тетраэдров: 1) C – Fe_3C – N_2 – CO, 2) Fe_3C – N_2 – CO – CO_2, 3) Fe_3C – N_2 – CO_2 – FeN_2, 4) Fe_3C – CO_2 – Fe_2N – Fe_4N, 5) Fe_3C – CO_2 – Fe_4N – Fe_8N, 6) Fe_3C – CO_2 – Fe_8N – Fe, 7) N_2 –CO_2 – FeO – Fe_2N, 8) CO_2 – FeO – Fe_2N – Fe_4N, 9) CO_2 – FeO – Fe_4N – Fe_8N, 10) CO_2 – FeO – Fe_8N – Fe, 11) N_2 – CO_2 – FeO – Fe_3O_4, 12) N_2 – CO_2 – Fe_3O_4 – Fe_2O_3, 13) N_2 – CO_2 – Fe_2O_3 – NO_x, 14) CO_2 – Fe_2O_3 – NO_x – O_2, отсутствует элементарный тетраэдр, который должен был объединять исходные соединения реакций № 3 и № 4 (по публикации [1]): FeO, C, CO, N_2, а коннода Fe_2N – CO_2 существует, что указывает на возможность реакционного взаимодействия между отмеченными реагентами в направлении синтеза Fe_2N и CO_2:

$$4FeO + C + 2CO + N_2 \rightarrow 2Fe_2N + 3CO_2 \ . \quad (4)$$

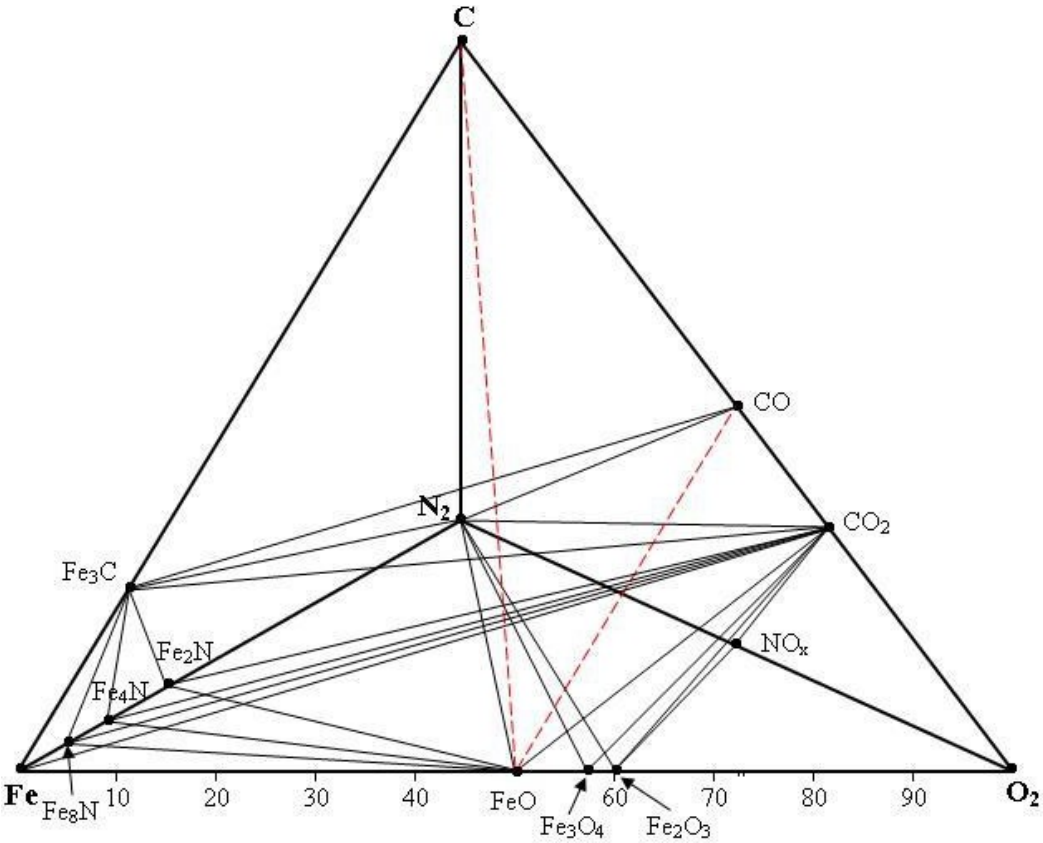

Рис. 2. Тетраэдрированная система Fe – C – N_2 – O_2 (- - - , конноды по результатам термодинамических расчетов)

Геометро-топологические характеристики строения системы рассчитаны по методике [4] и представлены в табл. 1, 2 (тетраэдр № 13 условно принят элементарным, так как не принималось в рассмотрение его деление за счет наличия коннод от NO_x).

Для взаимодействий, приводящих к синтезу Fe_4N и Fe_8N, нами выполнены апроксимационные расчеты с применением результатов термодинамических расчетов [1] в более высокотемпературном интервале обжига портландцементного клинкера для суммарных (по отношению к реакциям № 5, 6 и № 7, 8 в работе [1]) взаимодействий:

$$8FeO + 2C + 4CO + N_2 = 2Fe_4N + 6CO_2, \quad (5)$$

$$16FeO + 4C + 8CO + N2 = 2Fe_8N + 12CO_2. \quad (6)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 3.

Таблица 1

Характеристика элементарных тетраэдров системы $Fe – C – N_2 – O_2$

№ п/п	Элементарный тетраэдр	Объем, ‰	Степень асимметрии
1	$C – Fe_3C – N_2 – CO$	532,74	1,75
2	$Fe_3C – N_2 – CO – CO_2$	145,55	6,21
3	$Fe_3C – N_2 – CO_2 – Fe_2N$	43,30	10,00
4	$Fe_3C – CO_2 – Fe_2N – Fe_4N$	2,53	16,61
5	$Fe_3C – CO_2 – Fe_4N – Fe_8N$	1,41	30,31
6	$Fe_3C – CO_2 – Fe_8N – Fe$	1,46	29,84
7	$N_2 – CO_2 – FeO – Fe_2N$	54,12	4,63
8	$CO_2 – FeO – Fe_2N – Fe_4N$	3,17	16,61
9	$CO_2 – FeO – Fe_4N – Fe_8N$	1,77	30,31
10	$CO_2 – FeO – Fe_8N – Fe$	1,83	29,84
11	$N_2 – CO_2 – FeO – Fe_3O_4$	14,47	17,16
12	$N_2 – CO_2 – Fe_3O_4 – Fe_2O_3$	6,82	35,81
13	$N_2 – CO_2 – Fe_2O_3 – O_2$	190,83	3,66
Сумма	–	1000,00	–
Max	–	532,74	35,81
Min	–	1,41	1,75

Как следует из результатов расчетов (табл. 3), реакция (6) в прямом направлении термодинамически возможна во всем рассматриваемом интервале температур, а синтез Fe_4N по реакции (5) термодинамически вероятен выше 1302 К. Таким образом, возможность синтеза Fe_2N, Fe_4N и Fe_8N теоретически обоснована.

Материалы и методы экспериментальных исследований. В работе [1] поставлен модельный эксперимент по проверке синтеза нитридов железа: смесь портландцементного клинкера с тонкоизмельченным углем (0,5-1,0 масс. %) обжигали в трубчатой печи в потоке азота при 800-1200 °С. Продукт обжига измельчали и “обрабатывали аналогичным образом, что и клинкер”, после чего проводили рентгенофазовый анализ. Концентрацию NH_4^+ определяли непосредственно в суспензии (водоцементное отношение равнялось 5) методом колориметрии с использованием реагента Несслера $K_2[HgJ_4] \cdot 2H_2O$, который связывает определяемый катион в комплекс с желтой окраской:

$$2[HgI_4]^{2-} + NH_3 + 3OH^- \rightarrow [OHg_2NH_2]I + 7I^- + 2H_2O. \quad (7)$$

Таблица 2

Геометро-топологическая характеристика фаз системы Fe – C – N_2 – O_2

Соединение	В скольких тетраэдрах существует	Со сколькими фазами сосуществует	Объем существования V_i, ‰	Вероятность существования ω, ‰
Fe	2	3	3,29	0,82
C	1	3	532,74	133,19
N_2	7	9	987,83	246,96
O_2	1	3	190,83	47,71
Fe_3C	6	8	727,00	181,75
CO	2	4	678,29	169,57
CO_2	12	11	467,26	116,81
Fe_2O_3	2	4	197,65	49,41
Fe_3O_4	2	4	21,29	5,32
FeO	5	7	75,35	18,84
Fe_2N	4	5	103,12	25,78
Fe_4N	4	5	8,88	2,22
Fe_8N	4	5	6,47	1,62
Сумма Max Min	– 13 1	– 12 3	4000,00 987,83 3,29	1000,00 246,96 0,82

Таблица 3

Изменение энергии Гиббса ΔG реакций (5) и (6)

Реакция	ΔG, кДж/моль, при температуре, К					
	1273	1373	1473	1573	1673	1773
(5)	+7,4	–18,4	–44,2	–70,0	–95,8	–122,0
(6)	–98,8	–162,8	–226,8	–290,8	–354,8	–418,8

В результате зафиксировано выделение иона аммония в жидкой фазе в 25-100 раз выше, чем в исходном клинкере; введение с водой затворения 0,005 моль/л таких окислителей, как $KMnO_4$ или $K_2Cr_2O_7$, обусловливало концентрацию NH_4^+ в суспензии через 60 мин 26,4-38,1 мг·ион/л, а добавка восстановителя ($Na_2S_2O_3$) в аналогичных условиях не приводила к образованию аммиака.

Несмотря на существенные различия условий проведения модельного эксперимента с традиционными условиями получения портландцементного клинкера (прежде всего по максимальной температуре обжига 1400-1450 °С, а не 800-1200 °С), а также на значительную неохарактеризованность материалов и методик исследований, можно полагать экспериментально подтвержденным факт возможности синтеза нитридов железа в некоторых вероятных режимах обжига портландцементного клинкера.

В наших экспериментах планировалось косвенными методами подтвердить наличие источников эмиссии аммиака в портландцементе, поступающим в розничную торговую сеть. В экспериментах применяли портландцемент марки ПЦ I-500Н производства АО «Евроцемент-Украина», который выпускается согласно ДСТУ Б.В.2.7-46-96.

В качестве добавки использовали азотнокислый кальций $Ca(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ (ТУ 2181-068-32496445-2010), который вводился в исследуемые составы с водой затворения. Для идентификации аммиака, выделяющегося из цементного теста, применяли органолептический анализ (нижний порог чувствительности запаха превышает предельно допустимую концентрацию аммиака в атмосферном воздухе населенных мест (среднесуточная – 0,04 мг/м^3, максимальная разовая – 0,2 мг/м^3)).

Рентгенофазовый анализ исследуемых проб выполняли на дифрактометре ДРОН-3М (анод – медный, фильтр – никелевый, анодное напряжение – 35 кВ, анодный ток – 20 мА).

Водоцементное отношение для исследуемого портландцемента определяли на приборе Вика в соответствии с методами исследований цементов [8]. Для определения прочности по методике малых образцов Стрелкова изготавливали образцы-кубы размером 20 х 20 х 20 мм из цементного теста. Испытания предела прочности при сжатии образцов гидратированного цемента с добавками осуществляли на гидравлическом прессе, при твердении их в течение 2, 7 и 28 сут.

Результаты и обсуждение. На снятых дифрактограммах исходного портландцемента присутствуют максимумы, отвечающие основным кристаллическим фазам клинкера и маскирующие соответствующие характеристические пики нитридов железа (рис. 3).

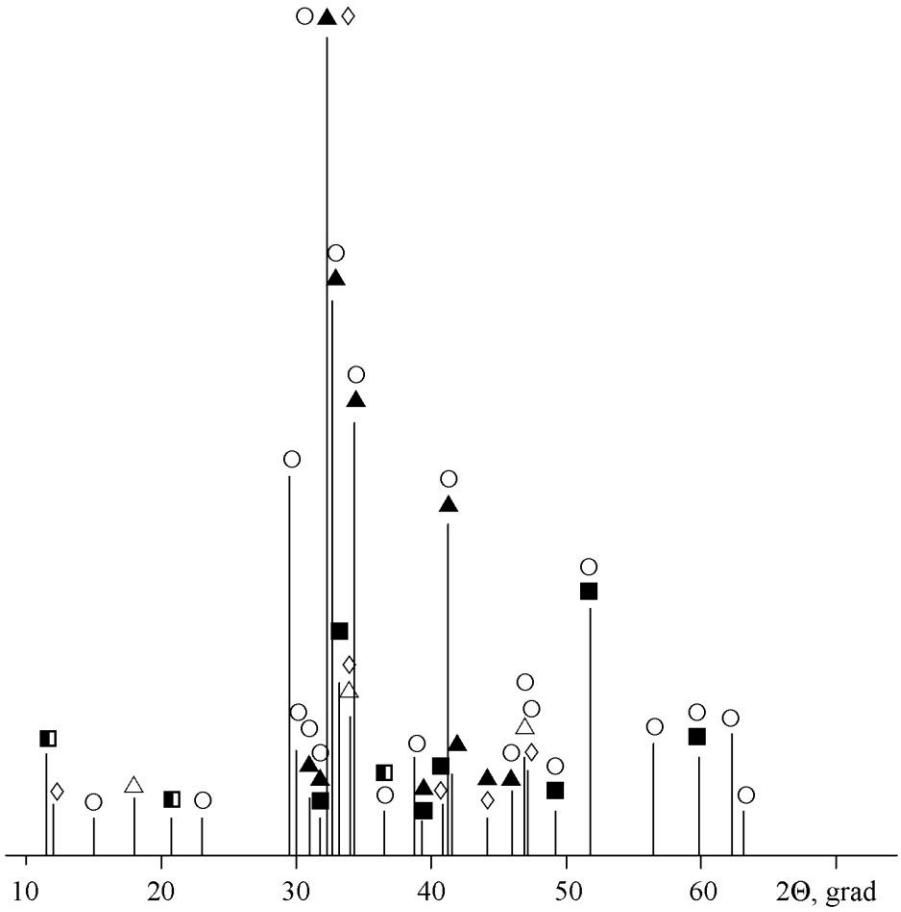

Рис. 3. Штрих-рентгенограмма портландцемента ПЦ I-500-Н:
○ – Ca_3SiO_5, ▲ – Ca_2SiO_4, ■ – $Ca_3Al_2O_6$, ◊ – $Ca_2(Al,Fe)_2O_5$,
◧ – $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, △ – $Ca(OH)_2$

В качестве рабочей гипотезы предполагали, что даже низкие концентрации $Ca(NO_3)_2$ способны оказать инициирующее влияние на гидролиз нитридов железа с вовлечением в механизм взаимодействия кислорода воздуха. Химические реакции инициирующих стадий описываются механизмами реакций:

$$16Fe_2N + 3Ca(NO_3)_2 + 106H_2O = 32Fe(OH)_3 + 3Ca(OH)_2 + 22NH_4OH, \quad (8)$$

$$16Fe_4N + 9Ca(NO_3)_2 + 190H_2O = 64Fe(OH)_3 + 9Ca(OH)_2 + 34NH_4OH, \quad (9)$$

$$16Fe_8N + 21Ca(NO_3)_2 + 358H_2O = 128Fe(OH)_3 + 21Ca(OH)_2 + 58NH_4OH. \quad (10)$$

После вовлечения во взаимодействие кислорода воздуха механизмы реакций отвечают уравнениям:

$$20Fe_2N + 3Ca(NO_3)_2 + 3O_2 + 128H_2O = 40Fe(OH)_3 + 3Ca(OH)_2 + 26NH_4OH, \quad (11)$$

$$20Fe_4N + 9Ca(NO_3)_2 + 9O_2 + 224H_2O = 80Fe(OH)_3 + 9Ca(OH)_2 + 38NH_4OH, \quad (12)$$

$$20Fe_8N + 21Ca(NO_3)_2 + 21O_2 + 416H_2O = 160Fe(OH)_3 + 21Ca(OH)_2 + 62NH_4OH. \quad (13)$$

Применение азотнокислого кальция в значительных концентрациях является эффективным для регулирования сроков твердения цементного камня и в качестве противоморозной добавки [9]. При этом эффекты от добавки $Ca(NO_3)_2$ объясняются электролитическим влиянием на pH среды в цементном тесте и понижением температуры замерзания воды в присутствии второго компонента. Понятно, что эти факторы утрачивают свою роль при очень низких концентрациях азотнокислого кальция. Однако $Ca(NO_3)_2$ даже в низких концентрациях оказывает очень существенное влияние на физико-механические свойства цементного камня. По нашему мнению, именно механизм протекания реакций гидролиза (8) – (13) обеспечивает эффективное влияние $Ca(NO_3)_2$ на гидратационное твердение портландцементного камня с формированием характерной микроструктуры и повышенных физико-механических свойств.

По результатам определения водоцементного отношения (В/Ц) можно считать, что добавление азотнокислого кальция в анализируемом диапазоне концентраций не оказывает практического влияния на его понижение (табл. 3). Это обстоятельство полностью согласуется с механизмами реакций гидролиза, в которых на каждый моль $Ca(NO_3)_2$ требуется от 19,8 до 42,7 молей воды. Безусловно, что в начальный период затворения цемента вода будет объектом конкуренции для реакций гидролиза и для гидратации основных кристаллических фаз клинкера. Поэтому следует ожидать замедления сроков схватывания цементного теста, что и наблюдается по результатам их определения (табл. 3). Запах аммиака отмечался уже в первые минуты гидратационного твердения, что указывает на высокую скорость развития инициирующих стадий гидролиза по механизмам реакций (8) – (10).

Развитие реакций (8) – (10) обусловливает разжижающепластифицирующий эффект – снижается предел пластичности, возрастает растекаемость и удобоукладываемость массы, что взаимосвязано с барботажем цементной композиции микропузырьками выделяющегося аммиака с частичным возвратным выделением воды в реакционную систему. Углубление

процесса гидролиза проявляется в вовлечении в механизм взаимодействия кислорода (растворенного в воде затворения, адсорбированного и замкнутого в тупиковых порах цементных частиц), соответственно будет отмечаться эффект уплотнения продуктов гидратации и кольматационное заполнение пор смешанным золем кальций-железистого гидроксида. Косвенный эффект от формирования подобной гетерофазной структуры реализуется в кинетике набора прочности и значительном повышении предела прочности при сжатии образцов в возрасте 28 сут нормального твердения (табл. 3). Кроме того, что формируется плотная микроструктура цементного камня, в образцах после 1 сут твердения проявляется эффект его гидрофобизации. В отличие от образцов на основе бездобавочного портландцемента, которые впитывают размещенную на их поверхности каплю воды в течение нескольких секунд, образцы с добавкой $Ca(NO_3)_2$ не смачиваются водой, а капля воды на их поверхности не способна проникать в структуру цементного камня до полного их испарения. Обнаруженный эффект нами трактуется с позиций того, что реакции (8) – (13) относятся к окислительно-восстановительным и могут оказывать влияние на формирование двойного электрического слоя гидратированных цементных частиц вплоть до перезарядки и изменения знака ζ-потенциала при коагуляционно-кристаллизационных процессах по механизму электрогетерогенных взаимодействий [10].

Таблица 3

Физико-механические свойства исследуемых композиций

Добавка	Количество добавки, масс. %	В/Ц, %	Сроки схватывания, ч-мин		Предел прочности при сжатии, МПа, в возрасте, сут		
			начало	конец	2	7	28
Б/Д	–	27	3-15	4-30	53	73	78
Азотнокислый кальций	0,015	27	3-30	4-40	53	77	82
	0,017	27	3-30	4-40	58	80	83
	0,020	27	3-35	4-45	66	83	91
	0,025	27	3-35	4-45	66	84	95
	0,050	26	3-50	4-55	75	91	103

В дополнение следует отметить и возможную активацию азотнокислым кальцием сульфат-иона, содержащегося в традиционной добавке на помол портландцементного клинкера – гипсе. Соответственно сульфат-ион также может вовлекаться в процесс гидролиза нитридов железа, подобно реакциям (8) – (13), дополнительно интенсифицируя эмиссию аммиака на ранних сроках гидратационного твердения цементного камня. При этом следует ожидать и дополнительного выделения серосодержащих газов, что целесообразно предусматривать в обеспечении соответствующей системы вентиляции на растворобетонных узлах и при выполнении опалубочных работ.

Выводы из исследований и перспективы, дальнейшее развитие в данном направлении. Теоретически обоснована возможность образования нитридов железа при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками выделения аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента.

Экспериментально подтверждены результаты исследований С.П. Сивкова и И.С. Кудачевой о возможности гидролиза нитридов железа в составе портландцемента и предложены механизмы стадий развития процессов гидролиза в присутствии малых концентраций азотнокислого кальция. Показана эффективность малых концентраций $Ca(NO_3)_2$ на раннюю эмиссию аммиака из цементного камня, а также на формирование гидрофобной и плотной микроструктуры, определяющей повышенные физико-механические свойства. Самостоятельную научную ценность имеют результаты по тетраэдрации системы $Fe – C – N_2 – O_2$ для прогнозирования фазообразования в чугунах и сталях при их азотировании и карбидизации.

Список использованных источников

1. Sivkov, S.P. Ammonia emission from cement concretes [Text] / S.P. Sivkov, I.C. Kudysheva // 19 Internationale Baustofftagung, 16-18 September 2015, Tagungsbericht, Band 2, Weimar, Bundesrepublik Deutschland. – Weimar, 2015. – S. 973 – 977.
2. Bai, Z. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure [Text] / Z. Bai, Y. Dong, Z. Wang, T. Zhu // Environment International 32. – 2006. – № 3. – P. 303 – 311.
3. Металлургия стали [Текст] / В. И. Явойский, Ю. В. Кряковский, В.П. Григорьев и др. – М.: Металлургия, 1983. – 584 с.
4. Бережной, А. С. Многокомпонентные системы окислов [Текст] / А. С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
5. Логвинков, С. М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: [Текст] монография / С. М. Логвинков. – Харьков: ХНЭУ, 2013. – 250 с.
6. Shabanova, G.N. Specific features of the subsolidus structure of the $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ system part. 1. Subsolidus structure of the $BaO-Al_2O_3-Fe_2O_3-SiO_2$ system at temperatures above 1381 K [Text] / G.N. Shabanova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2003. – Vol. 44. – P. 254 – 259.
7. Wriedt, H.A. The Fe-N (Iron-Nitrogen) System [Text] / H.A. Wriedt, N.A. Gokcen, R.H. Nafziger // Bulletin of Alloy Phase Diagrams. – 1987. – Vol. 8, No. 4. – 355 p.
8. Методи випробування цементу. Ч. 3. Визначення строків тужавлення та рівномірності зміни об’єму [Текст] (EN 196-3:2007, IDT): ДСТУ EN 196-3:2007. – [Чинний від 2007-02-05]. – К.: Держспоживстандарт України, 2007. – 8 с. – (Національний стандарт України).
9. Изотов, В. С. Химические добавки для модификации бетона [Текст] / В. С. Изотов, Ю. А. Соколова. – М.: Палеотип, 2006. – 243 с.
10. Плугин, А. Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них [Текст]: в 3-х т. Т.2. Теория твердения портландцемента / А. Н. Плугин, А.А. Плугин, О.А. Калинин [и др.]; под ред. А.Н. Плугина. – К.: Наукова думка, 2012. – 224 с.

Шабанова Галина Миколаївна, доктор технічних наук, професор, головний науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнеупорів, скла і емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»). Тел.: +38(057)707-60-51. E-mail: gala-shabanova@ukr.net.
Логвинков Сергій Михайлович, доктор технічних наук, професор, завідуючий кафедри технології, екології та безпеки життєдіяльності Харківського національного економічного університету імені Семена Кузнеця (ХНЕУ ім. С. Кузнеця). Тел.: +38(057)758-77-08. E-mail: smlogvinkov@yandex.ru.

Школьникова Тетяна Василівна, кандидат технічних наук, доцент кафедри загальної та неорганічної хімії Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»).
Тел.: +38(057)707-68-20. E-mail: itg@ukr.net.
Шумейко Віта Миколаївна, молодший науковий співробітник кафедри технології кераміки, вогнеупорів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут» (НТУ «ХПІ»).
Тел.: +38(057)707-60-51. E-mail: shum-vita@ukr.net.

Shabanova Halyna Nikolaevna Doctor of Technical Sciences, Professor, chief researcher of the Department of the technology of ceramics, refractories, glass and enamels of National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute” (NTU “KhPI”). Ph.: +38(057)707-60-51. E-mail: gala-shabanova@ ukr.net.
Logvinkov Sergii Mikhailovich Doctor of Technical Sciences, Professor, head of the Department of technology, ecology and life safety of Simon Kuznets Kharkiv National University of Economics (KhNEU named S. Kyznetsa).
Ph.: +38(057)758-77-08. E-mail: smlogvinkov@yandex.ru.
Shkolnikova Tatiana Vasilevna Candidate of Technical Sciences, Associate Professor, Department of general and inorganic chemistry of National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute" (NTU "KhPI").
Ph.: +38(057)707-68-20. E-mail: itg@ukr.net.
Shumejko Vita Nikolaevna junior researcher of the Department of the technology of ceramics, refractories, glass and enamels of National Technical University “Kharkiv Polytechnical Institute” (NTU “KhPI”). Ph.: +38(057)707-60-51.
E-mail: shum-vita@ukr.net.

Стаття прийнята 24.06.2016 р.