

**ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ
ОБРАЗОВАНИЯ НИТРИДОВ ЖЕЛЕЗА ПРИ ПОЛУЧЕНИИ
ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Шабанова Галина Николаевна

*доктор техн. наук, профессор Национального технического
университета “Харьковский политехнический институт”, Украина*

Логвинков Сергей Михайлович

*доктор техн. наук, профессор Харьковского национального
экономического университета имени Семена Кузнецца, Украина*

Корогодская Алла Николаевна

*доктор техн. наук, старший научный сотрудник Национального
технического университета “Харьковский политехнический институт”,
Украина*

Христич Елена Валерьевна

*канд. техн. наук, старший преподаватель Национального университета
гражданской защиты Украины, Украина*

Шумейко Вита Николаевна

*младший научный сотрудник Национального технического университета
“Харьковский политехнический институт”, Украина*

Современная технология производства бетона успешно развивается в направлении химизации и использования техногенных отходов различных отраслей промышленности. В настоящее время в развитых странах мира практически весь применяемый в строительстве бетон содержит различного рода химические и минеральные добавки. Применение добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона. Помимо очевидных преимуществ химизация технологии производства бетона ставит новые проблемы, связанные с качеством бетона в эколого-гигиеническом отношении [1, 2]. Если для полимерных материалов уже давно проводится большая работа по их санитарно-гигиенической оценке и разработке норм допустимого применения, то для бетона ощущается недостаток таких исследований. Между тем специалисты [3] одним из источников химического загрязнения воздушной среды жилых помещений считают строительные и отделочные материалы и конструкции, в том числе бетонные, выделяющие токсичные вещества. В результате загрязнения воздуха

жилищ неуклонно растет число людей с аллергическими и другими заболеваниями. На качество внутрижилищной среды могут оказать влияние процессы длительного выделения вредных газообразных продуктов из состава компонентов, применяемых при изготовлении бетона, что влечет за собой загрязнение газовой среды в жилых помещениях. Крайне важным аспектом данной темы является проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций в помещениях жилых и общественных зданий. Эмиссия аммиака из бетона – явление массовое, встречается во вновь построенных домах и имеет крайне негативный характер. Аммиак – NH_3 , нитрид водорода, бесцветный газ с резким запахом (нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха, температура кипения – $33,35\text{ }^\circ\text{C}$. По токсическому действию аммиак относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия, так как при ингаляционном поражении вызывает токсический отёк лёгких и тяжёлое поражение нервной системы. Аммиак обладает как местным, так и резорбтивным действием. Максимальная допустимая концентрация (ПДК) аммиака в воздухе помещений не установлена, однако, согласно нормативам ПДК аммиака в атмосферном воздухе населенных мест равна: среднесуточная – $0,04\text{ мг/м}^3$, максимальная разовая – $0,2\text{ мг/м}^3$. Предельно допустимые концентрации аммиака в воздухе рабочей зоны составляют 20 мг/м^3 [4]. При хронической интоксикации газообразным аммиаком отмечают головные боли, расстройства обмена веществ, понижение артериального давления, неврастению, хронические воспалительные заболевания верхних дыхательных путей, угнетение системы иммунитета и кроветворения и др. [5]. Таким образом, токсическое действие аммиака проявляется не только при высоких концентрациях в условиях химических аварий, но и при превышении ПДК в среде обитания человека, что приводит к развитию хронических патологий и инвалидизации.

Анализ научных источников и патентной информации позволяет сделать вывод, что проблема эмиссии аммиака из бетона встречается и в зарубежной практике строительства [6 – 9]. Было отмечено, что источником выброса аммиака являются растворы и бетоны на основе портландцемента.

Среди возможных причин, обуславливающих 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 обуславливает образование нитридов, прежде всего, нитридов железа.

Безусловно, отмеченные причины не охватывают полный перечень и различаются по степени реального проявления. Последняя из шести отмеченных причин рассматривается в публикации [1]. В результате предварительных исследований авторами было обнаружено неизвестное ранее явление в цементной химии: формирование большего или меньшего количества иона аммония наблюдается при гидратации любого цемента. Отмечено, что при

использовании смешанных цементов, концентрация иона аммония в растворе, как правило, снижается, что указывает на то, что его источником является клинкерный компонент цемента.

В работе [1] с термодинамических позиций рассматривается возможность синтеза нитридов железа в портландцементном клинкере из вюститита – оксида железа (+ 2) и азота в восстановительных условиях обжига. В свою очередь, оксид двухвалентного железа рассматривается в качестве продукта разложения браунмиллерита $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ в восстановительных условиях в присутствии углерода или оксида углерода.

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 в работе [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, так как известно [10] 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 был проведен анализ диаграммы

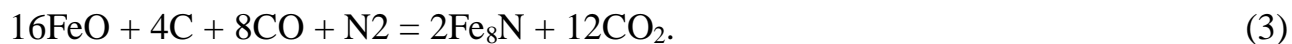
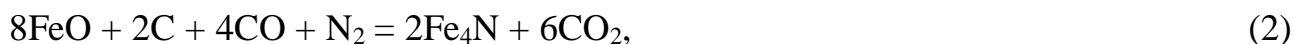
состояния Fe – C – N₂ – O₂ в соответствии с методикой исследований многокомпонентных физико-химических систем [11 – 13].

В тетраэдрированной системе (рис. 1) существует 14 элементарных тетраэдров: 1) C – Fe₃C – N₂ – CO, 2) Fe₃C – N₂ – CO – CO₂, 3) Fe₃C – N₂ – CO₂ – FeN₂, 4) Fe₃C – CO₂ – Fe₂N – Fe₄N, 5) Fe₃C – CO₂ – Fe₄N – Fe₈N, 6) Fe₃C – CO₂ – Fe₈N – Fe, 7) N₂ – CO₂ – FeO – Fe₂N, 8) CO₂ – FeO – Fe₂N – Fe₄N, 9) CO₂ – FeO – Fe₄N – Fe₈N, 10) CO₂ – FeO – Fe₈N – Fe, 11) N₂ – CO₂ – FeO – Fe₃O₄, 12) N₂ – CO₂ – Fe₃O₄ – Fe₂O₃, 13) N₂ – CO₂ – Fe₂O₃ – NO_x, 14) CO₂ – Fe₂O₃ – NO_x – O₂, отсутствует элементарный тетраэдр, который должен был объединять исходные соединения реакций № 3 и № 4 (по публикации [1]): FeO, C, CO, N₂, а коннода Fe₂N – CO₂ существует, что указывает на возможность реакционного взаимодействия между отмеченными реагентами в направлении синтеза Fe₂N и CO₂:



Геометро-топологические характеристики строения системы рассчитаны по методике [11] и представлены в работе [14] (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 Fe₄N и Fe₈N, выполнены аппроксимационные 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:



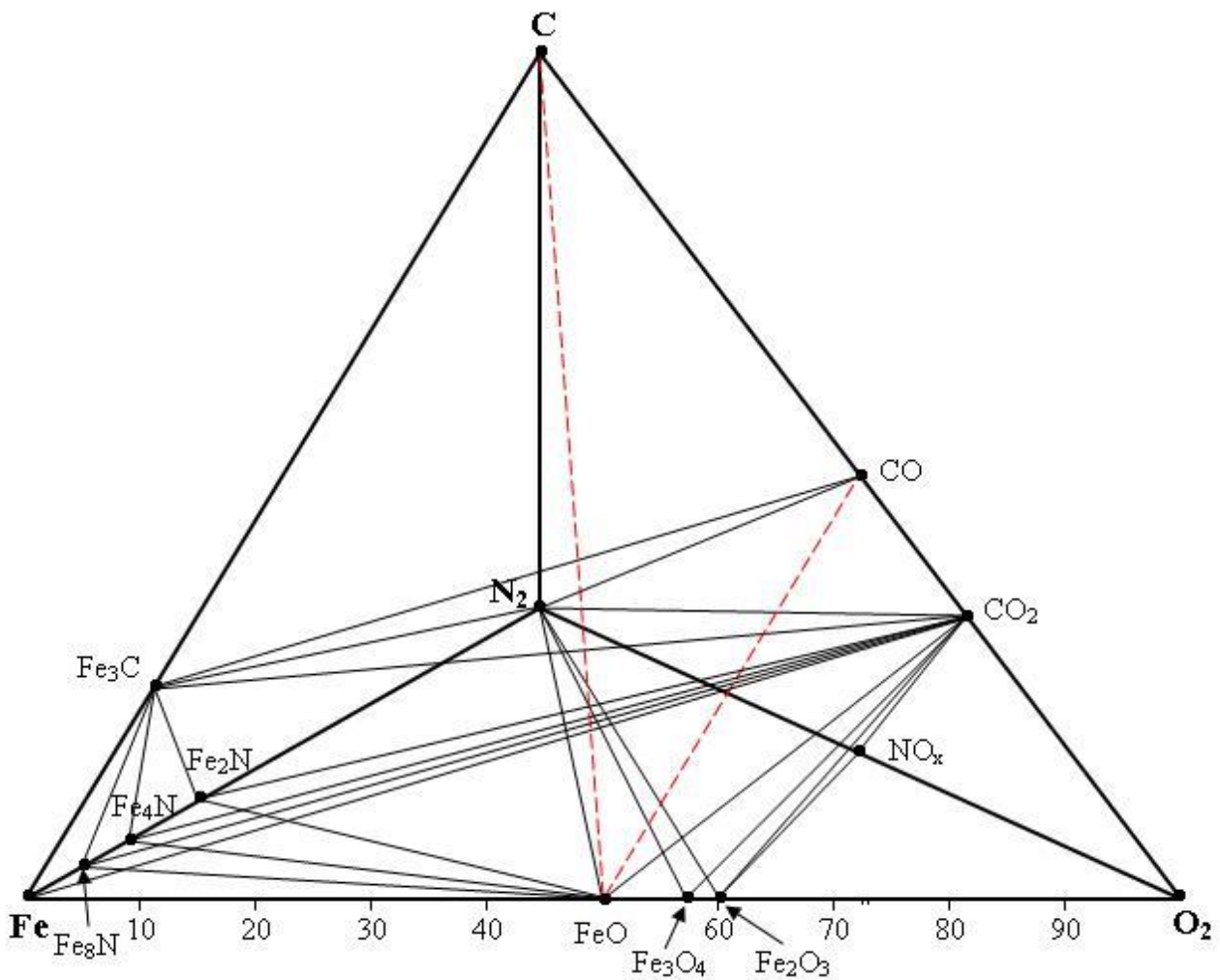


Рис. 1 – Тетраэдрированная система Fe – C – N₂ – O₂ (---, конноды по результатам термодинамических расчетов [1])

Результаты расчетов представлены в таблице 1.

Таблица 1. Изменение энергии Гиббса (ΔG) реакций (2) и (3)

Реакция	ΔG (кДж/моль) при температуре (К)					
	1273	1373	1473	1573	1673	1773
(2)	+7,4	-18,4	-44,2	-70,0	-95,8	-122,0
(3)	-98,8	-162,8	-226,8	-290,8	-354,8	-418,8

Как следует из результатов расчетов (табл. 1), реакция (3) в прямом направлении термодинамически возможна во всем рассматриваемом интервале температур, а синтез Fe₄N по реакции (2) термодинамически вероятен выше

1302 К. Таким образом, теоретически обоснована возможность образования нитридов железа Fe_2N , Fe_4N и Fe_8N при получении портландцементного клинкера, которые могут быть источниками выделения аммиака из строительных материалов и конструкций, изготовленных с применением портландцемента.

При формировании бетонных конструкций на начальном этапе можно представить бетон в качестве реактора, в котором происходит гидратация минералов портландцемента и протекает процесс гидролиза аммониевых соединений с образованием целого ряда соединений, в том числе аммиака. В результате адсорбции аммиак удерживается в порах бетона. На следующем этапе можно считать, что бетонная конструкция работает как десорбер, т.е. идет эмиссия аммиака в объем помещения.

Подводя итог, можно отметить следующие проблемы, вытекающие из рассматриваемой темы эмиссии аммиака из бетона:

- загрязнение воздуха внутрижилищной среды, вызывающее дискомфортные условия проживания и угрозу здоровью людей;
- дискомфортные, а порой и вредные условия труда у рабочих, производящих бетон;
- необходимость в специальных мерах по снижению эмиссии аммиака из бетона.

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.

Обязательным условием гидролиза нитридов железа является присутствие кислорода или другого окислителя в составе цементного раствора. В присутствии добавок-окислителей скорость выделения аммоний-иона в жидкую фазу увеличивается, а в присутствии восстановителей заметно замедляется [1].

В экспериментах [14] планировалось косвенными методами подтвердить наличие источников эмиссии аммиака в портландцементе, поступающим в розничную торговую сеть. В качестве рабочей гипотезы предполагали, что даже низкие концентрации $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ способны оказать иницилирующее влияние на гидролиз нитридов железа с вовлечением в механизм взаимодействия кислорода воздуха. При проведении эксперимента запах аммиака отмечался уже в первые минуты гидратационного твердения, что указывает на высокую скорость развития иницилирующих стадий гидролиза по механизмам реакций (8) – (10), описанных в работе [14].

Известно, что применение азотнокислого кальция в значительных концентрациях (свыше 1 масс. %) является эффективным для регулирования сроков твердения цементного камня. Результаты исследований [14] показали, что $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ даже в низких концентрациях оказывает очень существенное влияние на физико-механические свойства цементного камня. По нашему мнению, именно механизм протекания реакций гидролиза (8) – (13) [14] обеспечивает эффективное влияние $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ на гидратационное твердение портландцементного камня с формированием гидрофобной и плотной микроструктуры и повышенных физико-механических свойств.

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, 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.

Оценка экологического риска для здоровья населения широко признана во всем мире. Следует отметить, что здоровье населения рассматривается как системообразующий фактор социально-экономического развития общества, а показатель риска характеризует степень ущерба, наносимого окружающей среде и здоровью населения вредными факторами различной природы.

Особую опасность для здоровья представляют тяжелые металлы и естественные радионуклиды, обладающие канцерогенными свойствами и способные вызывать онкологические заболевания, и газообразные вещества, оказывающие токсическое воздействие на организм человека.

Концептуальный подход к оценке экологического риска включает в себя два элемента – оценку риска и управление риском. Основной целью управления экологическим риском для здоровья населения является выявление путей снижения риска.

Согласно закону Габера [15], вероятность возникновения отдаленных последствий для здоровья человека, т.е. серьезность возникшего заболевания, пропорциональна концентрации химического вещества и времени воздействия химического вещества. В соответствии с данным законом, концентрации химических веществ, рассчитанные за определенный промежуток времени могут быть использованы для оценки рисков воздействия химических веществ.

Считается, что экологический риск, обусловленный воздействием на население опасных химических веществ, находящихся в окружающей природной среде, зависит от их количества, поступившего в организм человека. Индивидуальная доза при воздействии химического вещества определяется произведением концентрации химического вещества, интенсивности поступления вдыхаемого человеком воздуха и полным временем его поступления. 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.

Список литературы:

1. Sivkov S.P. Ammonia emission from cement concretes / 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. Шиманов В.Н. Проблема эмиссии аммиака из железобетонных конструкций, Современные проблемы науки и образования, 2012, № 5. – [Электронный ресурс]. – <http://www.science-education.ru/105-7025>.
3. Предельский Л.В. Строительная экология: учебное пособие / Л.В. Предельский, О.Е. Приходченко. – Ростов н/Д.: Феникс, 2003. – 320 с.
4. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей / под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1977. – Т. 3. Неорганические и элементарноорганические соединения. – 608 с.
5. Краткая медицинская энциклопедия / под ред. Г.В. Петровского. – 3-е изд. – М.: Советская энциклопедия, 1989. – Т. 1. – 624 с.
6. Higuchi Takayuki. Method for electrochemical treatment of ready mixed concrete. Патент JP2004122620. Опубликовано 22.04.2004 г.
7. Pollak Vladimir, Chodak Ivan. Vtthod for the treatment of concrete. Патент SK151099. Опубликовано 11.06.2001 г.
8. Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl. A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture. – University of Kentucky Center for Applied Energy Research. Final Report. – 2001. – P. 63.

9. Z. Bai. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure. – Environment International. – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 303 – 311.
10. Металлургия стали / В.И. Явойский, Ю.В. Кряковский, В.П. Григорьев и др. – М.: Metallurgy, 1983. – 584 с.
11. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
12. Логвинков С.М. Твердофазные реакции обмена в технологии керамики: монография / С.М. Логвинков. – Харьков: ХНЭУ, 2013. – 250 с.
13. Shabanova G.N. Specific features of the subsolidus structure of the BaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ system part. 1. Subsolidus structure of the BaO-Al₂O₃-Fe₂O₃-SiO₂ system at temperatures above 1381 K [Text] / G.N. Shabanova // Refractories and Industrial Ceramics. – 2003. – Vol. 44. – P. 254 – 259.
14. Шабанова Г.Н., Логвинков С.М., Школьникова Т.В., Шумейко В.Н. Влияние добавки азотнокислого кальция на эмиссию аммиака из цементного теста // Збірник наукових праць Українського державного університету залізничного транспорту. – Харків: УкрДУЗТ. – 2016. – Вип. 162. – С. 189 – 201.
15. Ваганов П.А. Экологические риски: учебное пособие. Изд-е 2-е / П.А. Ваганов, Им. Ман-Сунг. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 2001. – 152 с.