

СОРБЦИЯ ИОНОВ Ni²⁺ СИЛИКАТНЫМ СОРБЕНТОМ ИЗ ОТХОДОВ БОРНОГО ПРОИЗВОДСТВА

С. Б. Ярусова (yarusova_10@mail.ru), П. С. Гордиенко,

Р. Г. Мелконян (mrg-kanazit@mail.ru)*,

Ю. А. Азарова, Л. В. Якименко (maylusa@mail.ru)**, ***Ю. И. Крысь,***

Институт химии Дальневосточного отделения РАН, г. Владивосток

**** Московский государственный горный университет***

***** Владивостокский государственный университет экономики и сервиса***

Ключевые слова: гидросиликаты кальция, силикатный сорбент, сорбция, ионы никеля, кинетика сорбции, механизм сорбции

Key words: calcium hydrosilicates, silicate sorbent, sorption, nickel ions, sorption kinetics, sorption mechanism

Никель и его соединения широко применяются для покрытия металлических изделий, в качестве легирующего элемента при получении различных сортов стали и специальных сплавов, для производства никелевых катализаторов, щелочных аккумуляторов, в порошковой металлургии, при гидрогенизации жиров и т. д. Никель относится к числу микроэлементов, необходимых для нормального развития живых организмов. Однако о его роли в живых организмах известно немного. В то же время никель и его соединения обладают высокой токсичностью. В программе глобального мониторинга, принятой ООН в 1980 г., никель признан одним из наиболее опасных загрязняющих веществ. При длительном воздействии никеля и его соединений в концентрациях, превышающих ПДК, отмечены дистрофические изменения в паренхиматозных органах, нарушения со стороны нервной, сердечно-сосудистой, дыхательной и пищеварительной систем, изменения в кроветворении, углеводном и белковом обмене, нарушения функции щитовидной железы и репродуктивной функции. Никель и его соединения являются аллергенами, а также оказывают канцерогенное действие.

Профессиональные отравления и заболевания возникают при контакте с растворами солей никеля в производствах, связанных с очисткой металлов, при электролитическом покрытии металлов (наблюдается поражение кожи), а также при вдыхании пыли соединений никеля в процессе его рафинирования и особенно паров карбонила никеля при его получении и применении. Пыль никеля и его соединений при систематическом воздействии вызывает раздражение слизистой оболочки носа, носовые кровотечения. Длительное вдыхание пыли на никелевых рудниках приводит к развитию пневмокониоза. Пары никеля и его оксидов могут вызывать лихорадку. Рак носа, его придаточных полостей и легких может развиваться при воздействии как паров карбонила никеля, так и самого никеля. Кроме рака легких, отмечается достоверное повышение частоты рака желудка. Возможно, возникновению рака способствуют арсениды металлов, содержащиеся в никелевых рудах. Растворы солей никеля, будучи сильными сенсibilizаторами, вызывают дерматит (никелевая чесотка, никелевая экзема) [1, 2].

В связи с вышеизложенным большой интерес представляет получение эффективных сорбентов по отношению к ионам Ni²⁺.

Спектр синтетических и природных сорбентов, которые потенциально могут использоваться для очистки водных растворов от ионов никеля, чрезвычайно широк [3–15]. Изучению процесса сорбции ионов Ni²⁺ силикатами nCaO·mSiO₂ и гидросиликатами nCaO·mSiO₂·pH₂O кальция посвящены работы [16–18]. Исследован и механизм взаимодействия солей никеля с силикатами кальция определенного состава и структуры [19–21].

Цель данного исследования – изучение сорбционных свойств материала на основе гидросиликата кальция (далее – силикатный сорбент), полученного путем щелочной обработки борогипса, по отношению к ионам Ni²⁺.

Борогипс представляет собой отходы, полученные при сернокислотной переработке датолитового концентрата, обогащенного по основному веществу – минералу датолиту (2CaO·B₂O₃·2SiO₂·H₂O) – до 72–76% и содержащего примеси в виде кальцита (CaCO₃), волластонита (CaO·SiO₂), граната (3CaO·Fe₂O₃·3SiO₂), геденбергита (CaO·FeO·2SiO₂), гизенгерита

($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$), кварца (SiO_2). На 1 т полученной борной кислоты приходится до 5–5,5 т борогипса. Общее количество борогипса в Дальневосточном регионе России превышает 50 млн. т.

Для получения сорбента на основе гидросиликата кальция использовали борогипс с содержанием основных компонентов (в мас. %): SiO_2 27,2, CaO 30,3, SO_3 34,2, Fe_2O_3 2,4. Кроме того, в состав отходов входит 0,9–2,2 мас. % B_2O_3 , вследствие чего их называют борогипсом. Основные компоненты борогипса – дигидрат сульфата кальция и аморфный кремнезем. Борогипс смешивали с раствором гидроксида калия квалификации «ч.д.а.» в стехиометрическом соотношении. Синтез проводили в автоклаве при давлении 170 кПа в течение 3 ч. После окончания заданного интервала времени полученную смесь извлекали из автоклава, осадок промывали дистиллированной водой, нагретой до 60–70 °С, отделяли от раствора фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента» и сушили при температуре 85 °С в течение нескольких часов. Выход целевого продукта контролировали по количеству гидроксида калия, прореагировавшего в результате реакции.

Опыты по сорбции проводили в статических условиях при температуре 20 °С из водных растворов нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при перемешивании на лабораторном встряхивателе в течение 3 ч. Растворы никеля заданной концентрации готовили растворением точной навески $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ квалификации «ч.д.а.» в дистиллированной воде.

Для построения изотермы сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента по 0,5 г, заливали их 20 мл водного раствора нитрата никеля с разными начальными концентрациями в диапазоне от 0,48 до 142,2 ммоль/л и встряхивали в течение 3 ч. В качестве контрольного опыта навеску сорбента помещали в сосуд с дистиллированной водой и перемешивали одновременно с исследуемыми пробами. Кроме того, при тех же условиях параллельно проводили опыты с использованием борогипса указанного состава. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов Ni^{2+} и Ca^{2+} .

С целью установления кинетических параметров сорбции в серию пробирок помещали навески сорбента по 0,5 г, заливали их 20 мл водного раствора нитрата никеля и встряхивали при различных временных интервалах – от 1 до 120 мин. Начальная концентрация ионов Ni^{2+} составляла 15,86 ммоль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов Ni^{2+} .

Сорбционную емкость (A_c , ммоль/г) исследуемых образцов рассчитывали по формуле

$$A_c = \frac{C_{\text{исх}} - C_p}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация ионов никеля в растворе, ммоль/л; C_p – равновесная концентрация ионов никеля в растворе, ммоль/л; m – масса сорбента, г; V – объем раствора, л.

Степень извлечения ионов Ni^{2+} (α , %) определяли по формуле

$$\alpha = \frac{C_{\text{исх}} - C_p}{C_{\text{исх}}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Кинетические данные о сорбции ионов Ni^{2+} анализировали в соответствии с кинетическими моделями псевдопервого и псевдвторого порядков [22, 23].

Кинетическое уравнение псевдопервого порядка (уравнение Лагергрена):

$$\frac{dA_t}{dt} = k_1(A_e - A_t), \quad (3)$$

где k_1 – константа скорости сорбции модели псевдопервого порядка; A_e , A_t – сорбционная емкость соответственно в состоянии равновесия и в момент времени t .

В линейной интегральной форме при начальных условиях ($A_t = 0$ при $t = 0$ и $A_t = A_t$ в момент времени $t = t$) уравнение имеет вид

$$\log(A_e - A_t) = \log A_e - \frac{k_1}{2,303} t. \quad (4)$$

Кинетическое уравнение псевдвторого порядка:

$$\frac{dA_t}{dt} = k_2(A_e - A_t)^2, \quad (5)$$

где k_2 – константа скорости сорбции модели псевдвторого порядка.

Выражение (5) может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{1}{A_e} t. \quad (6)$$

Концентрацию гидроксида калия определяли методом кислотно-основного титрования. В качестве титранта применяли 0,1 н. раствор HCl, приготовленный из фиксанала.

Рентгенофлуоресцентный анализ борогипса выполнен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра S4 Pioneer фирмы Bruker AXS (Германия). Относительная погрешность определения $\pm 2\%$. Образцы для рентгенофлуоресцентного анализа представляли собой таблетки диаметром 40 мм, полученные прессованием истертых до среднего размера частиц не более 10 мкм исследуемых порошков, тщательно перемешанных с несколькими каплями водного раствора поливинилового спирта, на подложке из борной кислоты при давлении 20 МПа на полуавтоматическом прессе НТР-40 фирмы Herzog.

Рентгенограммы осадков снимали на автоматическом дифрактометре D8 ADVANCE с вращением образца в Cu K_α -излучении. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили с использованием программы поиска EVA с банком порошковых данных PDF-2.

Содержание ионов никеля и кальция в растворах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр Solaar 6M) по аналитическим линиям соответственно 232,0 и 422,7 нм. Предел обнаружения никеля в водных растворах составляет 0,005 мкг·мл⁻¹, кальция – 0,0005 мкг·мл⁻¹.

Для количественного определения элементного состава образцов применяли энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод с использованием спектрометра Shimadzu EDX 800 HS (Япония). Навеску пробы массой 1 г растирали в агатовой ступке с политетрафторэтиленом массой 0,5 г и помещали в пресс-форму диаметром 20 мм. Таблетку подвергли прессованию в течение 2 мин под давлением 20 МПа. Время измерения – 200 с, источник возбуждения – рентгеновская трубка с родиевым анодом. Анализ проводили без учета легких элементов. Концентрацию определяемых элементов рассчитывали по методу фундаментальных параметров с использованием программного обеспечения спектрометра. Относительная погрешность определения не превышала $\pm 2\%$.

Удельную поверхность сорбента определяли методом низкотемпературной адсорбции азота с помощью прибора «Сорбтометр-М».

По данным РФА, полученные гидросиликаты кальция рентгеноаморфны. В составе синтезированного образца, помимо аморфной фазы, обнаружена кристаллическая фаза непрореагировавшего дигидрата сульфата кальция. Выход целевого продукта – гидросиликата кальция – при указанных условиях составил 93%. В результате обжига образца происходит переход аморфных гидросиликатов кальция в кристаллическую фазу волластонита триклинной модификации, о чем свидетельствуют данные РФА образца после обжига при 900 °С. Кроме того, в составе образца после обжига присутствуют фазы безводного сульфата кальция и кварца. Удельная поверхность исследуемого материала 35,8 м²/г.

На основании полученных экспериментальных данных о сорбции ионов Ni²⁺ на силикатном сорбенте была построена зависимость сорбционной емкости A_c от исходной концентрации ионов Ni²⁺ (рис. 1). Для высокоэффективных сорбентов, обеспечивающих высокую степень извлечения ионов из растворов, нецелесообразно построение изотермы сорбции в виде зависимости сорбционной емкости A_c от равновесной концентрации C_p , поскольку она не дает наглядного представления о том, при каких значениях исходных концентраций достигаются соответствующие величины сорбции.

Для оценки сорбционных свойств полученного силикатного сорбента использовали уравнение Ленгмюра:

$$\frac{C_p}{A_c} = \frac{1}{A_{\max} \cdot k} + \frac{C_p}{A_{\max}}, \quad (7)$$

где A_{\max} – максимальная сорбционная емкость; k – константа Ленгмюра.

Линейный график зависимости $\frac{C_p}{A_c}$ от C_p , представленный на рис. 2, подтверждает достоверность модели Ленгмюра для описания исследуемого процесса и позволяет определить параметры A_{\max} и k в уравнении (7). Величина A_{\max} , определенная графически, составляет $1,77 \pm 0,177$ ммоль/г, константа Ленгмюра $k - 0,99$ л/ммоль.

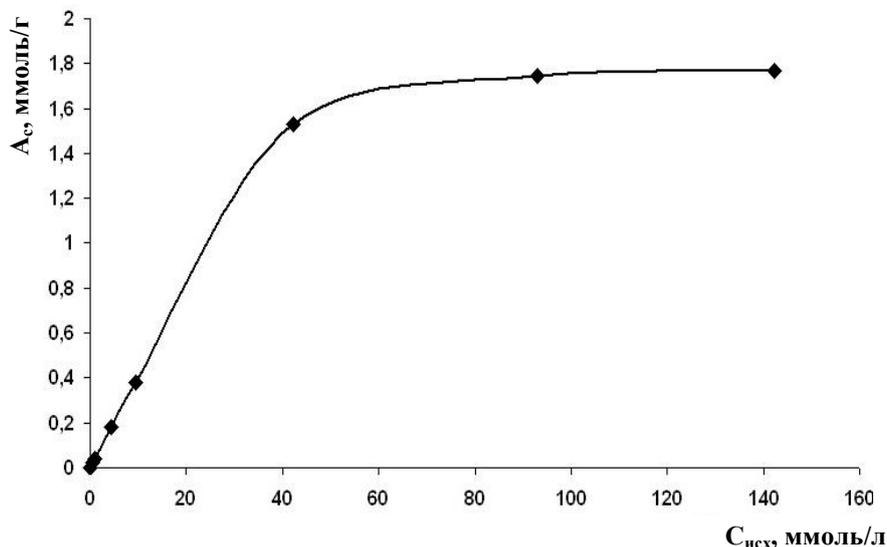


Рис. 1. Зависимость сорбционной емкости от исходной концентрации ионов Ni^{2+}

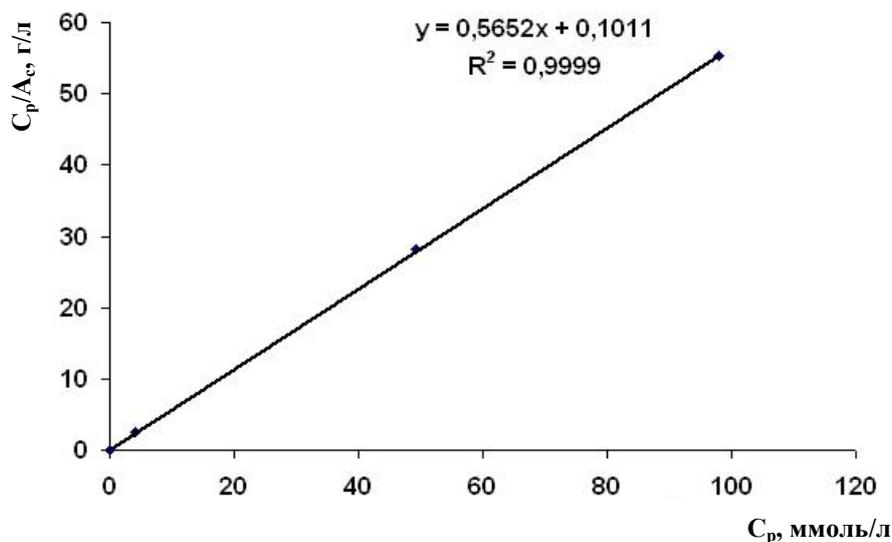


Рис. 2. Зависимость соотношения C_p/A_c от C_p , построенная в соответствии с уравнением Ленгмюра

Для определения кинетических параметров сорбции ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом была построена зависимость концентрации ионов Ni^{2+} от времени (рис. 3). Установлено, что процесс извлечения ионов никеля силикатным сорбентом протекает достаточно интенсивно, и уже через 1 мин степень извлечения ионов Ni^{2+} составляет 39,3%. Однако следует учитывать, что реальное время взаимодействия сорбента и сорбата в первые минуты сорбции (1–4 мин) на 3–5 мин больше с учетом продолжительности фильтрации осадков через фильтр «синяя лента».

Кажущиеся псевдоскоростные константы k_1 и k_2 , а также соответствующие квадраты коэффициентов регрессии R^2 , показывающие правильность соотношения с кинетическими моделями псевдопервого и псевдовторого порядков, приведены в таблице.

Кинетические параметры сорбции ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом

Кинетическая модель	Параметры уравнений
Псевдопервого порядка	$k_1 = 5,55 \cdot 10^{-2} \text{ мин}^{-1}$, $R^2 = 0,9933$
Псевдвторого порядка	$k_2 = 23,82 \cdot 10^{-2} \text{ г} \cdot \text{ммоль}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$, $R^2 = 0,9946$

Кинетическая модель псевдвторого порядка в наибольшей мере подходит для описания сорбции ионов никеля силикатным сорбентом, о чем свидетельствует соответствующий коэффициент регрессии. Однако разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдопервого и псевдвторого порядков невелика. Линейная зависимость, полученная на основе экспериментальных данных по уравнению псевдвторого порядка, представлена на рис. 4.

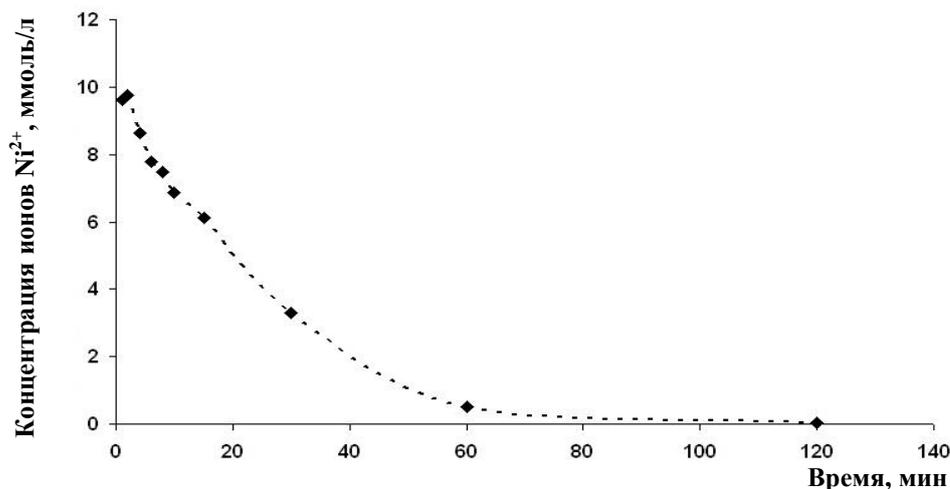


Рис. 3. Зависимость концентрации ионов Ni^{2+} от времени при сорбции силикатным сорбентом

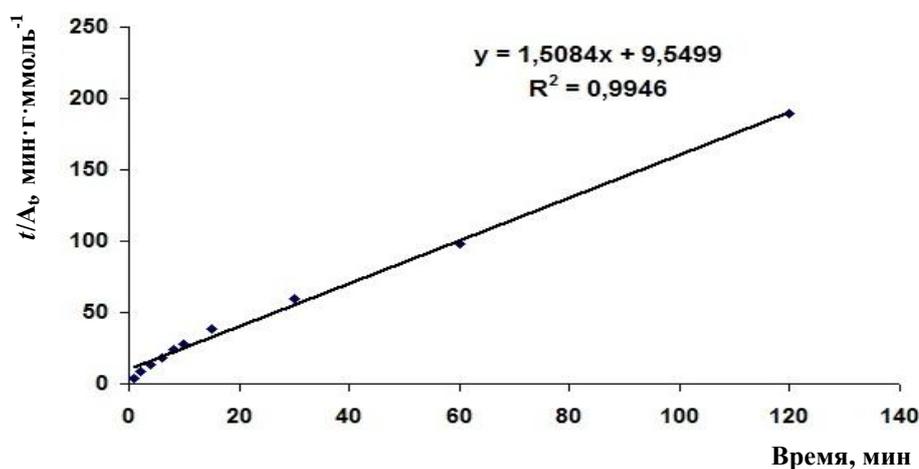


Рис. 4. Зависимость относительной величины сорбционной емкости в момент времени t от времени в соответствии с экспериментальными данными о сорбции ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом

Для исследования механизма сорбции ионов Ni^{2+} использовали методы атомно-абсорбционной спектроскопии и энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный метод.

Как уже упоминалось, при выбранных условиях синтеза силикатного сорбента выход целевого продукта (гидросиликата кальция) достигает 93%, и в составе образца присутствует фаза двуводного гипса. Кроме того, борогипс, используемый для синтеза силикатного сорбента, содержит аморфный кремнезем. Следовательно, исследуемый сорбент представляет собой систему, состоящую из нескольких компонентов, которые могут влиять на процесс сорб-

ции. Поэтому при исследовании механизма сорбции необходимо учитывать возможность взаимодействия нитрата никеля с гидросиликатом кальция, $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а также с примесями, входящими в состав борогипса. С этой целью выполнен расчет значений свободной энергии Гиббса для соответствующих химических реакций. Для реакций взаимодействия нитрата никеля с сульфатом кальция и диоксидом кремния $\Delta G_{\text{x.p}}^\circ > 0$, т. е. данные реакции невозможны. Термодинамически возможной, согласно рассчитанным значениям $\Delta G_{\text{x.p}}^\circ$, является реакция взаимодействия нитрата никеля с силикатом кальция с образованием ортосиликата никеля ($\Delta G_{\text{x.p}}^\circ = -47,8$ кДж/моль).

Эксперименты, проведенные непосредственно с борогипсом, из которого синтезировали исследуемый силикатный сорбент, показали, что исходный борогипс не участвует в процессе сорбции ионов Ni^{2+} . Следовательно, основной вклад в сорбцию ионов Ni^{2+} вносит гидросиликат кальция.

Данные о динамике концентрации ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции, полученные методом атомно-абсорбционной спектроскопии, свидетельствуют о катионном обмене (рис. 5). Концентрация Ca^{2+} в растворе в контрольном опыте составила 9,97 ммоль/л. С увеличением исходной концентрации ионов Ni^{2+} в растворе возрастает и концентрация ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции, что дает основание сделать вывод о замещении ионов Ca^{2+} ионами Ni^{2+} в гидросиликате кальция. Это подтверждают и результаты анализа элементного состава твердых осадков после сорбции, выполненного с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного метода (рис. 6): с увеличением исходной концентрации ионов Ni^{2+} в растворе в осадках после сорбции уменьшается содержание кальция и увеличивается содержание никеля. Изменение содержания других элементов, присутствующих в составе осадков (Si, S, K, Fe), не наблюдалось.

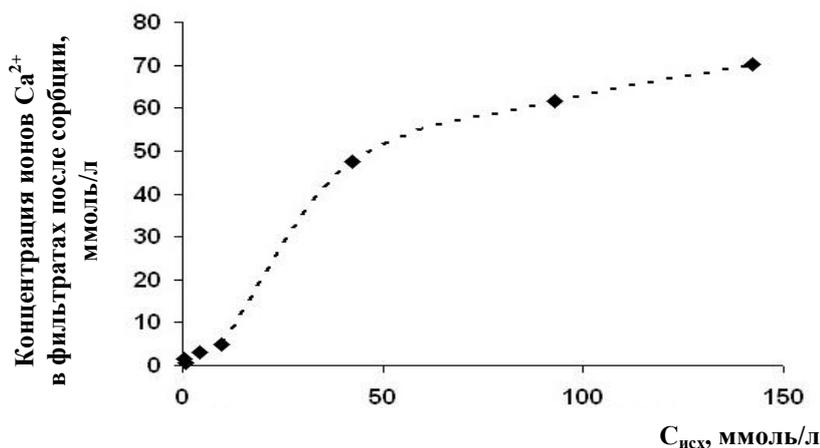


Рис. 5. Зависимость концентрации ионов Ca^{2+} в фильтратах после сорбции от исходной концентрации ионов Ni^{2+}

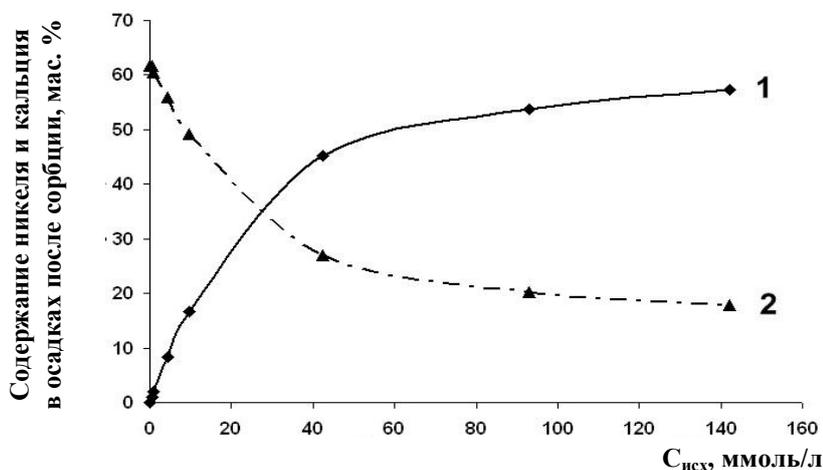


Рис. 6. Зависимость содержания никеля (1) и кальция (2) в осадках после сорбции от исходной концентрации ионов Ni^{2+}

Полученные результаты позволяют утверждать, что основным механизмом сорбции в исследуемых условиях является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы Ni^{2+} в гидросиликате кальция, образующемся в результате щелочной обработки борогипса.

Таким образом, силикатный сорбент, получаемый из отходов борного производства, может быть использован в качестве эффективного сорбента для очистки водных растворов от ионов Ni^{2+} . Процесс сорбции ионов Ni^{2+} гидросиликатом кальция в рассматриваемых условиях описывается уравнением Ленгмюра. Максимальная сорбционная емкость силикатного сорбента составляет $1,77 \pm 0,177$ ммоль/г. Установлено, что кинетическая модель псевдвторого порядка в наибольшей степени подходит для описания процесса сорбции ионов Ni^{2+} силикатным сорбентом, о чем свидетельствует соответствующий коэффициент корреляции ($R^2 = 0,9946$). Механизмом сорбции в исследуемых условиях является катионный обмен ионов Ca^{2+} на ионы Ni^{2+} в гидросиликате кальция, образующемся при автоклавном синтезе в результате щелочной обработки борогипса.

Работа выполнена в рамках гранта Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (МК-2188.2012.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Большая медицинская энциклопедия / гл. ред. Б. В. Петровский: в 30 т. – Т. 16. – М.: Советская энциклопедия, 1981. – 512 с.
2. Тяжелые металлы в промысловых и культивируемых моллюсках залива Петра Великого / Н. К. Христофорова, В. М. Шулькин, В. Я. Кавун [и др.]. – Владивосток: Дальнаука, 1993. – 296 с.
3. Duong T. D., Nguyen K. L., Hoang M. Isotherm sorption of Cd^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} onto high-yield kraft fibers // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 303. – P. 69–74.
4. Lu C., Liu C., Su F. Sorption kinetics, thermodynamics and competition of Ni^{2+} from aqueous solutions onto surface oxidized carbon nanotubes // *Desalination*. – 2009. – Vol. 249. – P. 18–23.
5. Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite / M. Sprynskyy, B. Buszewski, A. P. Terzyk [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – Vol. 304. – P. 21–28.
6. Sorption of nickel and cobalt ions onto cobalt and nickel ferrites / B. M. Cabañas, S. Leclercq, P. Barboux [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – Vol. 360. – P. 695–700.
7. Effect of grinding and heating on Ni^{2+} uptake properties of waste paper sludge / V. K. Jha, Y. Kameshima, A. Nakajima [et al.] // *Journal of Environmental Management*. – 2006. – Vol. 80. – P. 363–371.
8. Studies on the adsorption behavior of trace amounts of $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{140}\text{La}^{3+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} and Zr^{4+} cations on synthesized inorganic ion exchangers / A. Nilchi, M. R. Hadjmohammadi, S. R. Garmarodi [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 167. – P. 531–535.
9. Nickel (II) sorption on porous ZnO prepared by solution combustion method / Y. Alvarado-Ibarra, F. Granados-Correa, V. H. Lara [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*. – 2009. – Vol. 345. – P. 135–140.
10. Mobasherpour I., Salahi E., Pazouki M. Removal of nickel (II) from aqueous solutions by using nanocrystalline calcium hydroxyapatite // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2011. – Vol. 15. – P. 105–112.
11. Dinu M. V., Dragan E. S. Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/clinoptilolite composite: Kinetics and isotherms // *Chemical Engineering Journal*. – 2010. – Vol. 160. – P. 157–163.
12. Biosorption of Cd^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} and Zn^{2+} ions from aqueous solutions by pretreated biomass of brown algae / Y. Liu, Q. Cao, F. Luo [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 163. – P. 931–938.
13. Hsu T.-C. Experimental assessment of adsorption of Cu^{2+} and Ni^{2+} from aqueous solution by oyster shell powder // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – Vol. 171. – P. 995–1000.
14. Çelekli A., Bozkurt H. Bio-sorption of cadmium and nickel ions using *Spirulina platensis*: Kinetic and equilibrium studies // *Desalination*. – 2011. – Vol. 275. – P. 141–147.
15. Adsorption of Ni^{2+} , Zn^{2+} and Pb^{2+} onto dry biomass of *Arthrospira (Spirulina) platensis* and *Chlorella vulgaris*. I. Single metal systems / L. S. Ferreira, M. S. Rodrigues, J. C. Monteiro de Carvalho [et al.] // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – Vol. 173. – P. 326–333.
16. Акатьева Л. В. Синтез и физико-химические свойства ксонотлита и волластонита : дис. ... канд. хим. наук. – М., 2003. – 233 с.

17. Use of wollastonite in the removal of Ni(II) from aqueous solutions / Y. C. Sharma, G. S. Gupta, G. Prasad [et al.] // Water, Air, and Soil Pollution. – 1990. – Vol. 49. – P. 69–79.
18. Shrivastava O. P., Glasser F. P. Ion-exchange properties of 11 Å tobermorite // Reactivity of Solids. – 1986. – Vol. 2. – P. 261–268.
19. Reactions of some calcium silicates with metal cations / S. Komarneni, E. Breval, D. M. Roy [et al.] // Cement and Concrete Research. – 1988. – Vol. 18. – P. 204–220.
20. Komarneni S., Roy R., Roy D. M. Pseudomorphism in xonotlite and tobermorite with Co^{2+} and Ni^{2+} exchange for Ca^{2+} at 25 °C // Cement and Concrete Research. – 1986. – Vol. 16. – P. 47–48.
21. Взаимодействие гидрометасиликата кальция с водными растворами хлоридов тяжелых металлов / Г. О. Григорян, О. В. Григорян, Г. А. Арутюнян [и др.] // Химический журнал Армении. – 1998. – № 2. – С. 3–10.
22. Sorption of Co^{2+} and Sr^{2+} by waste-derived 11 Å tobermorite / N. J. Coleman, D. S. Brassington, A. Raza [et al.] // Waste Management. – 2006. – Vol. 26. – P. 260–267.
23. Ho Y. S., McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes // Process Biochemistry. – 1999. – Vol. 34. – P. 451–465.

КАРБОНИЗАЦИЯ ГИДРАТНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА, АЛЮМИНАТНОГО И СУЛЬФОАЛЮМИНАТНОГО ЦЕМЕНТОВ

***С. В. Самченко (Samchenko@list.ru), Е. М. Макаров,
Московский государственный строительный университет***

Ключевые слова: сухие строительные смеси, алюминатные цементы, сульфоалюминатные цементы, карбонатное воздействие, гидратные соединения

Key words: dry building mixes, alumina cements, sulfated alumina cements, influence of carbonization, hydrate compounds

К числу важнейших факторов, определяющих долговечность сухих строительных смесей для реставрационных работ, относится воздействие индустриальной окружающей среды на гидратные новообразования цементной матрицы. Это связано прежде всего с карбонизацией поверхностных и внутренних областей твердеющего слоя смеси и зоны ее контакта с реставрируемой поверхностью.

Исследованию карбонатной коррозии цементного камня посвящено немало работ отечественных и зарубежных ученых [1–5]. Выявлено, что на степень карбонатного воздействия влияют такие факторы, как относительная влажность окружающей среды, пористость затвердевшего камня, щелочность порового раствора, поэтому карбонизация атмосферным углекислым газом камня на основе различных цементов существенно различается.

Поверхностная углекислотная коррозия цементного камня до сульфатного воздействия может значительно уменьшать степень сульфатной коррозии, так как углекислый газ изменяет физико-химическое состояние жидкой фазы в поверхностных слоях, а следовательно, изменяются и морфологические формы кристаллогидратов.

Цель данного исследования – изучение влияния процессов карбонизации на гидратацию минералов портландцемента, алюминатного и сульфоалюминатного цементов. Были использованы минералы C_3S , C_2S , C_3A , CA , $\text{C}_4\text{A}_3\text{S}$, а также цементы, содержащие эти минералы. Минералогический состав цементов приведен в табл. 1. Исследования проводили с применением дифференциально-термического, рентгенофазового, химического и электронно-микроскопического анализов.

Изучение кинетики карбонизации минералов по поглощению ими CO_2 в процессе гидратации (табл. 2) показало, что C_3S более всех остальных минералов поглощает углекислый газ. Это, как известно, связано с карбонизацией гидроксида кальция, выделяющегося при его гидратации. Другие минералы также подвержены карбонатному воздействию, поскольку при гидратации происходит их гидролиз по аниону и из структуры минералов в жидкую фазу в первую очередь выделяются ионы Ca^{2+} , а из молекул воды – гидроксид-ионы OH^- . Однако под воздействием углекислого газа при его избытке образуются гидрокарбонаты кальция, которые в