

Wpływ związków ołowiu na proces hydratacji alitu

Effect of lead compounds on alite hydration

1. Wprowadzenie

W prezentowanej wcześniej pracy (1) autorzy stwierdzili duże opóźnienie wiązania i twardnienia cementów z dodatkiem PbO, zastosowanego jako uproszczony model związków ołowiu obecnych w materiałach odpadowych, wprowadzanych do hydratyzującego zaczynu cementowego lub do mieszanki betonowej. Wobec złożoności procesu hydratacji tworzywa wielofazowego, jakim jest cement, podjęto następnie próbę wyjaśnienia wpływu związków ołowiu na hydratację alitu jako modelu cementu portlandzkiego. Jest to metoda stosowana często w pracach studialnych przez różnych autorów (2). Jako uzasadnienie takiego podejścia do zagadnienia można przytoczyć też publikację jednego z autorów pracy, z której wynika, że faza C-S-H stanowiąca podstawowy składnik zaczynu immobilizuje ołów i inne metale ciężkie w analogicznym stopniu jak cement (3).

2. Część doświadczalna

2.1. Materiały i metody badań

W badaniach zastosowano alit, który otrzymano przez wielokrotne prażenie (temperatura 1450°C) odpowiednio zestawionej mieszaniny węglanu wapnia i żelu krzemionkowego, analitycznej czystości. Do zestawu wprowadzono niewielkie ilości wodorotlenków glinu i magnezu w celu uzyskania syntetycznego alitu o składzie zbliżonym do występującego w klinkierach. Kontrolę składu fazowego produktu przeprowadzono metodą dyfraktometrii rentgenowskiej. Wyprażony materiał mielono małymi porcjami w laboratoryjnym młynku kulowym do powierzchni właściwej $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$, według Blaine'a. Jako składnik hydratyzujących mieszanin zastosowany został również gips dwuwodny, a jako nośniki ołowiu - PbO i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (odczynniki analitycznej czystości). W jednej serii badań zastosowano roztwór wodorotlenku sodu.

Jako podstawową metodę badawczą do oceny postępu hydratacji zastosowano, podobnie jak w przypadku cementów (1), mikrokalorymetrię różnicową. Szybkość wydzielania ciepła śledzono za pomocą niezotermiczno – nieadiabatycznego mikrokalorymetru różnicowego typu BMR, (IChF PAN/Warszawa), do którego wprowadzano próbki alitu o masie 5 g. Utrzymywano stały stosunek woda/alit = 0,5. Do badań mikroskopowych i mikroanalitycznych

1. Introduction

A substantial retardation of cement setting and hardening in the presence of PbO was found in earlier report (1). PbO was used as a simplified model of lead containing compounds being the components of by-products added to hydrated cement paste or concrete mixture. Because of the complexity of hydration process in multi-component cement system, the studies aimed in elucidation of the role of lead-bearing compounds in alite hydration were carried out; alite was applied as a simplified model of cement. This method is often applied in experimental works (2). Additionally, in previous works the close similarity between the synthetic C-S-H phases and cement pastes as heavy metals immobilizing materials was detected (3).

2. Experiments

2.1. Materials and methods

The synthetic alite was produced by repeated heating of analytically pure calcium carbonate and silica-gel mixture at temperature 1450°C. Some amount of magnesium and aluminum hydroxides was added to make the alite composition similar to those occurring in cements. The phase composition of final products was controlled by XRD. The sinter was subsequently ground in a laboratory ball mill to the Blaine specific surface of $3000 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$. The calcium sulfate dihydrate was also used as a component of hydrating mixtures; PbO and $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ were taken as lead-bearing compounds (all materials of analytical purity). Sodium hydroxide was used in one series of experiments.

Differential calorimetry was applied, similarly as in case of cements, as a basic method of the hydration progress evaluation. The rate of heat evolution was followed by means of nonisothermal-nonadiabatic calorimeter type BMR (constructed in the Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Science, in Warsaw) on the 5g alite samples mixed with water, at water to alite ratio 0,5. SEM and EDS studies (scanning electron microscope JEOL 5200 with LINK ISIS equipment) were performed on the pieces of hydrated samples (after an assumed time - soaking with acetone and drying). XRD studies were carried out on powdered samples (after an assumed time - grinding with acetone, liquid phase se-

(skaningowy mikroskop elektronowy JEOL 5200 z przystawką LINK ISIS) stosowano okruchy zaczynów, przechowywane przez założony czas, w których przerywano hydratację poprzez nasączenie acetonem i suszenie. Próbki do analizy składu fazowego metodą rentgenowską starannie rozcierano z acetonem, a następnie kilkakrotnie przemywano acetonem w celu odprowadzenia wody niezwiązanej i suszono.

W celu uzyskania informacji o składzie chemicznym hydratów tworzących się na powierzchni ziaren alitu odpowiednio spreparowane próbki poddano badaniom bardzo czułą metodą spektroskopii fotoelektronów (aparatura XPS, produkcji firmy VSW). Jest to metoda powierzchniowej analizy chemicznej opierająca się na pomiarach energii fotoelektronów (elektronów uwalnianych z wewnętrznych powłok atomowych w wysokiej próżni pod wpływem promieniowania rentgenowskiego), dającą obraz otoczenia chemicznego analizowanych atomów w warstwie o grubości kilku – kilkunastu molekuli. Metodę tę stosuje się w chemii cementu rzadko. Wyniki badań wczesnych stadiów hydratacji alitu metodą XPS publikowane były po raz pierwszy przez Ménétrier i współautorów (4). Również jeden z autorów prezentowanej pracy zastosował tę metodę do śledzenia składu produktów tworzących się w zaczynie alitu z dodatkiem mikrokrzemionki (5).

Preparatyka polegała na wydzieleniu ziaren alitu o wielkości około 100 μm , przeprowadzeniu ich hydratacji w zawiesinie o stosunku w/a = 10, odfiltrowaniu zawiesiny i ostrożnym przemywaniu materiału stałego acetonem, z wykorzystaniem sita umożliwiającego odprowadzenie mniejszych ziaren.

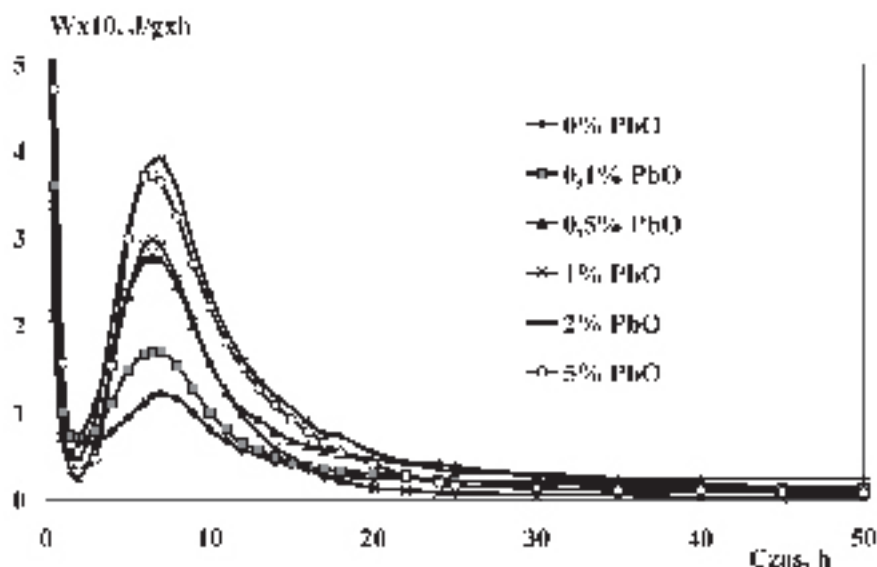
2.2. Wyniki badań

Wyniki badań kalorymetrycznych przedstawiono na rysunkach 1–4.

Jak wynika z krzywych mikrokalorymetrycznych dodatek PbO przyspiesza reakcję alitu z wodą, natomiast azotan ołowiu opóźnia występowanie okresu przyspieszenia reakcji, ale zwiększa jej intensywność. Dodatek NaOH nie wpływa na zmianę szybkości wydzielania ciepła, które ma analogiczny przebieg jak w przypadku dodatku samego PbO. Z kolei równoczesny dodatek gipsu i PbO powoduje opóźnienie reakcji alitu z wodą i zmniejszenie ilości ciepła wydzielonego w okresie głównego pików.

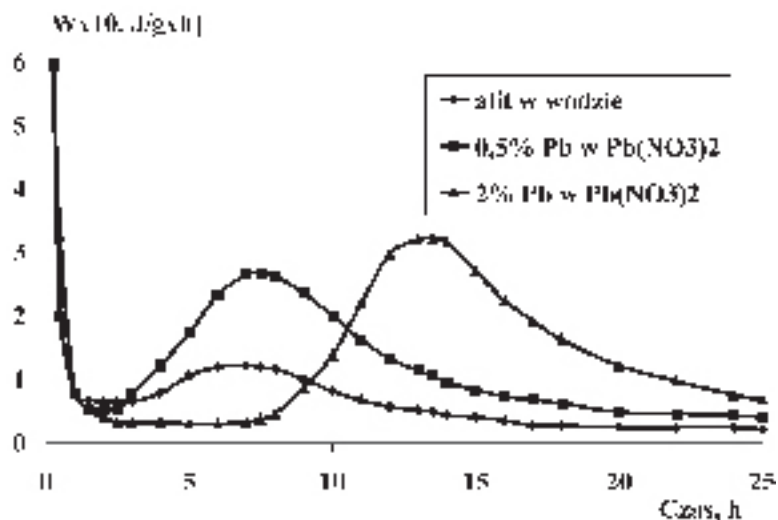
Badania rentgenograficzne próbek zaczynów nie wykazały obecności nowych faz poza C-S-H i gipsem.

Spośród obszernej dokumentacji badań mikroskopowych, uzupełnionych badaniami mikroanalizy metodą dyspersji promieniowania X, wybrano kilka przykładowych obrazów mikrostruktury, które pokazano na rysunkach 5 – 8.



Rys. 1. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu, - alit z dodatkiem PbO w wodzie

Fig. 1. Heat evolution curves on alite hydration with PbO in water



Rys. 2. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu, alit w roztworze $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Fig. 2. Heat evolution curves on alite hydration in $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ solution

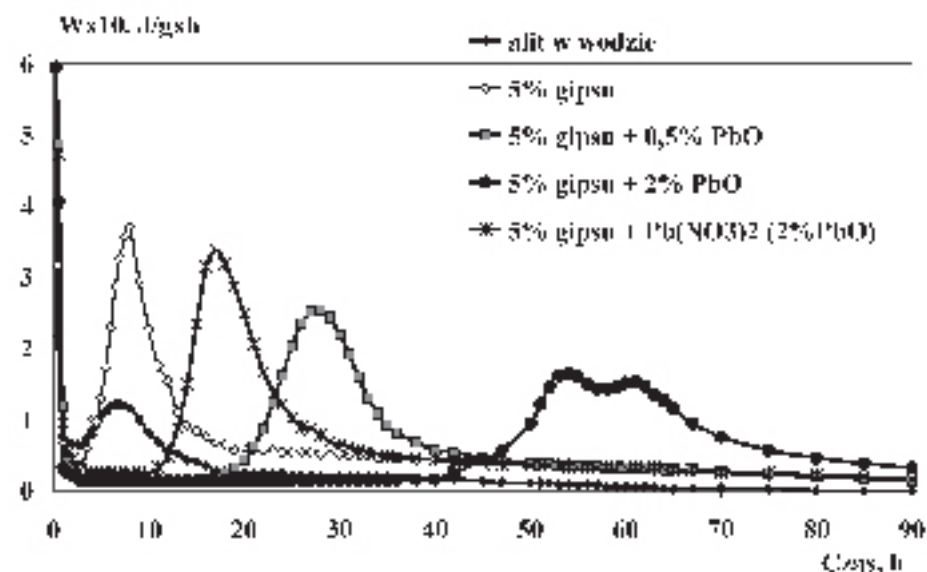
paration and drying).

In order to get some information about the chemical composition of the products formed on the surface of hydrating alite grains, the samples specially prepared were subjected to the very sensitive X-Ray photoelectron studies (XPS) (with help of XPS spectrometer produced by VSW). This method is based upon the measurements of the energy of photoelectrons (core electrons emitted from the internal atomic orbitals, as a result of soft X-ray radiation in high vacuum). These energies give information concerning the chemical environment of analyzed atoms – composition of the surface layer of molecular thickness. This method has not been applied frequently in the chemistry of cements. The data dealing with alite hydration at early age, based upon the XPS studies, were firstly reported by Ménétrier and co-authors (4). One of the authors of the presented

Interpretacja i opracowanie wyników analiz powierzchni alitu metodą spektroskopii fotoelektronów zostały przeprowadzone za pomocą programu XPSPEAK 4.1. Mierzono energie wiązania elektronów na wybranych orbitalach w atomach: O 1s, Ca 2p, Pb 4f, S 2p i porównywano je z bazą danych XPS. Ta baza danych okazała się niewystarczająca i aby dokonać w sposób nie budzący wątpliwości przypisania poszczególnych pasm konfiguracji spodziewanym w analizowanych próbkach o nieuporządkowanej strukturze, przedstawioną na ilustracjach interpretację zaproponowano przez analogię do danych zamieszczonych w zbiorze XPS, w pracy (5) i po pomiarach uzupełniających. Część wyników pokazano w poglądowy sposób za pomocą schematów „podziału” energii wiązania elektronów O 1s i Ca 2p pomiędzy poszczególne połączenia obecne na powierzchni ziaren alitu reagujących z wodą, na rysunkach 9 i 10.

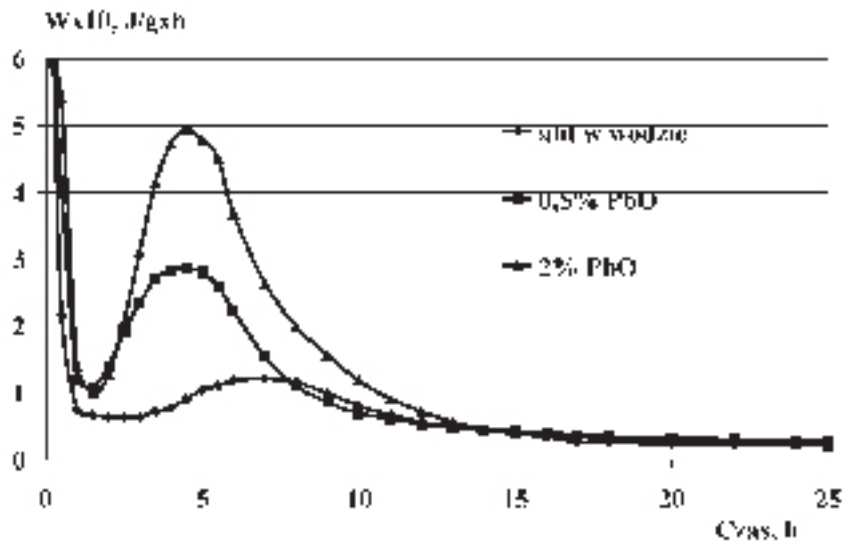
3. Dyskusja wyników

Wcześniejsze badania kalorymetryczne wskazywały, że po wprowadzeniu PbO do cementu następuje spowolnienie procesu hydratacji (1). Inny wpływ ma dodatek PbO na wydzielania ciepła podczas reakcji alitu z wodą. Okazało się (rysunek 1), że w tym przypadku domieszka PbO nie wywiera działania opóźniającego. Co więcej, obserwuje się wzrost efektu cieplnego świadczący o przyspieszeniu reakcji alitu z wodą. Nasuwa to przypuszczenie, że obserwowane w zaczynie cementowym zahamowanie procesu związane jest z obecnością składników, których nie ma w zaczynie alitowym. W celu wyjaśnienia tych przypuszczeń do alitu dodano 5% gipsu, co spowodowało wystąpienie podobnego efektu opóźnienia hydratacji, jak w przypadku zaczynu cemento-



Rys. 4. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu – mieszaniny: alit + gips z PbO i $Pb(NO_3)_2$

Fig. 4. Heat evolution curves on alite + gypsum + PbO/ $Pb(NO_3)_2$ hydration



Rys. 3. Krzywe szybkości wydzielania ciepła w funkcji czasu, alitu z dodatkiem PbO w roztworze NaOH

Fig. 3. Heat evolution curves on alite hydration with PbO in NaOH solution

work applied this method in the investigation of the products formed in alite paste hydrated with microsilica addition (5).

Special preparation consisted in separation of coarse alite grains, their hydration in excess water (at water to alite ratio 10) and very careful washing with acetone on the sieve, to remove the smaller grains.

2.2. Results

The sets of calorimetric curves are plotted in Figures 1 - 4.

As it results from the microcalorimetric curves, at PbO additive the reaction of alite with water is accelerated, while at lead nitrate the acceleration stage is retarded but the process afterwards is more intense. NaOH solution (Fig. 3) does not affect the course of alite hydration with PbO additive; this is analogous to that with PbO in water. However, simultaneous gypsum and PbO additive brings about the retardation of alite reaction with water, as well as some reduction of height and modification of shape of the main heat evolution peak.

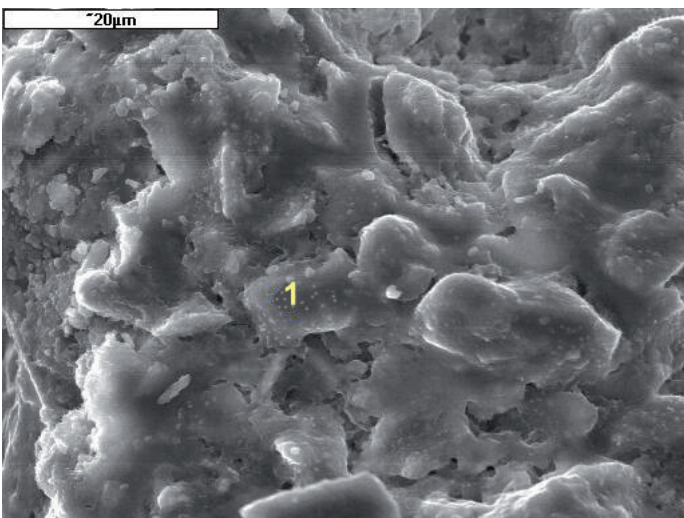
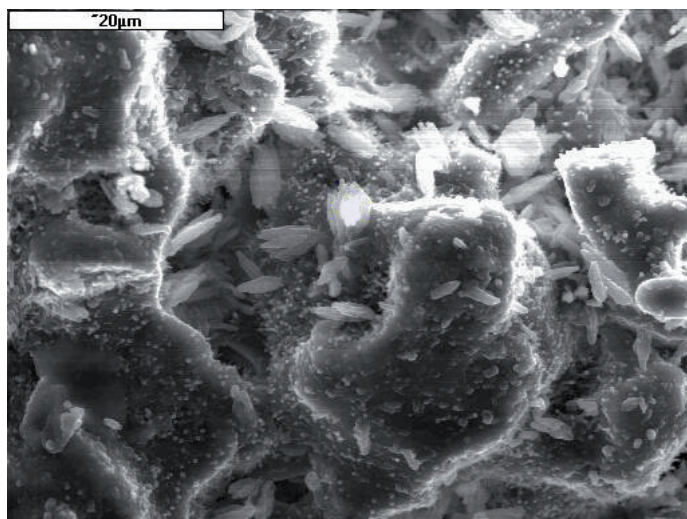
XRD studies have not revealed any new phases apart from C-S-H and gypsum.

Among the numerous pictures produced as illustrations of SEM observations some examples are chosen together with EDS plot (Figs 5 - 8).

The treatment of the data produced as the results of XPS measurements was done with help of XPSPEAK 4.1 program. The binding energies of core electron bonds on the atomic orbitals O 1s, Ca 2p, Pb 4f, S 2p

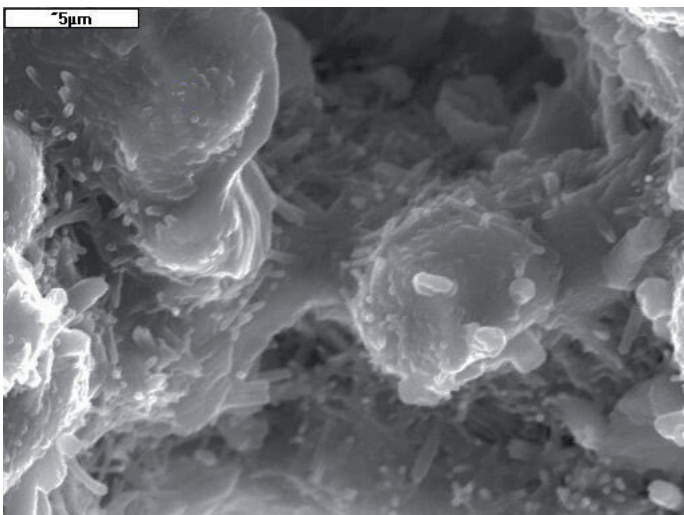
Rys. 5. SEM; Mikrostruktura produktów hydratacji mieszanki 95% alitu, 5% gipsu i 2% PbO

Fig. 5. SEM. Microstructure of hydration products formed in the 95% alite + 5% gypsum mixture with 2% PbO



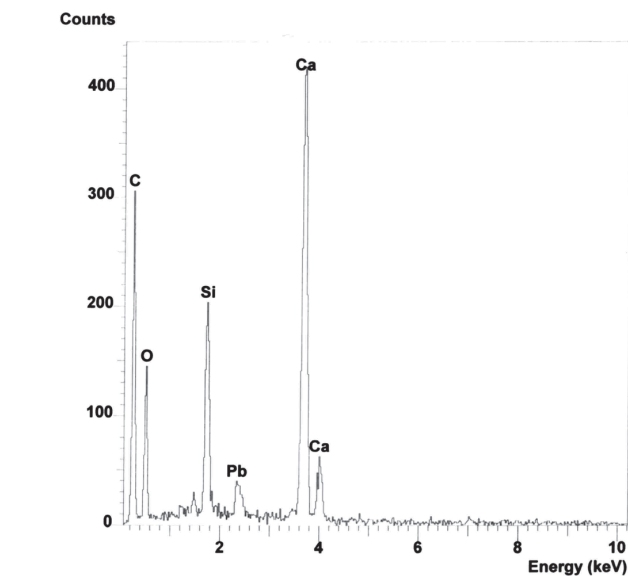
Rys. 6a. SEM; Mikrostruktura produktów hydratacji alitu w roztworze $Pb(NO_3)_2$ (stężenie odpowiada 2% PbO w stosunku do masy alitu)

Fig. 6a. SEM. Microstructure of hydration products formed in alite paste processed with $Pb(NO_3)_2$ solution (concentration corresponds to 2% PbO by mass of alite)



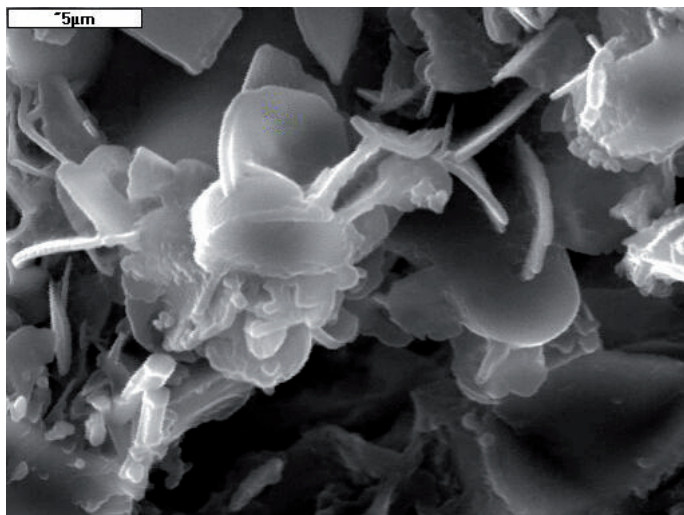
Rys. 7. SEM; Mikrostruktura produktów hydratacji mieszanki 95% alitu i 5% gipsu w roztworze $Pb(NO_3)_2$ (stężenie odpowiada 2% PbO w stosunku do masy alitu)

Fig. 7. SEM. Microstructure of hydration products formed in the 95% alite + 5% gypsum mixture processed with $Pb(NO_3)_2$ solution (concentration corresponds to 2% PbO by mass of alite)



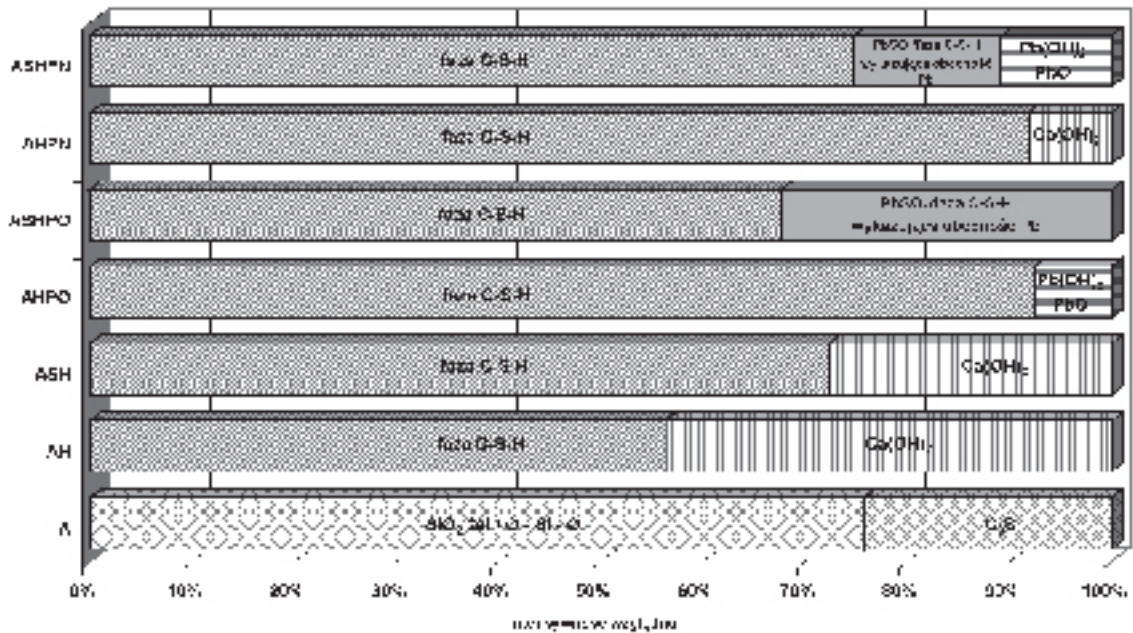
Rys. 6b. EDS; Analiza w mikroobszarze 1 wskazanym na rys. 6

Fig. 6b. EDS. Analysis in the spot 1 as shown in fig. 6a



Rys. 8. SEM; Mikrostruktura produktów hydratacji mieszanki 95% alitu i 5% gipsu w roztworze $Pb(NO_3)_2$ (stężenie odpowiada 2% PbO w stosunku do masy alitu)

Fig. 8. SEM. Microstructure of hydration products formed in the 95% alite + 5% gypsum mixture processed with $Pb(NO_3)_2$ solution (concentration corresponds to 2% PbO by mass of alite)



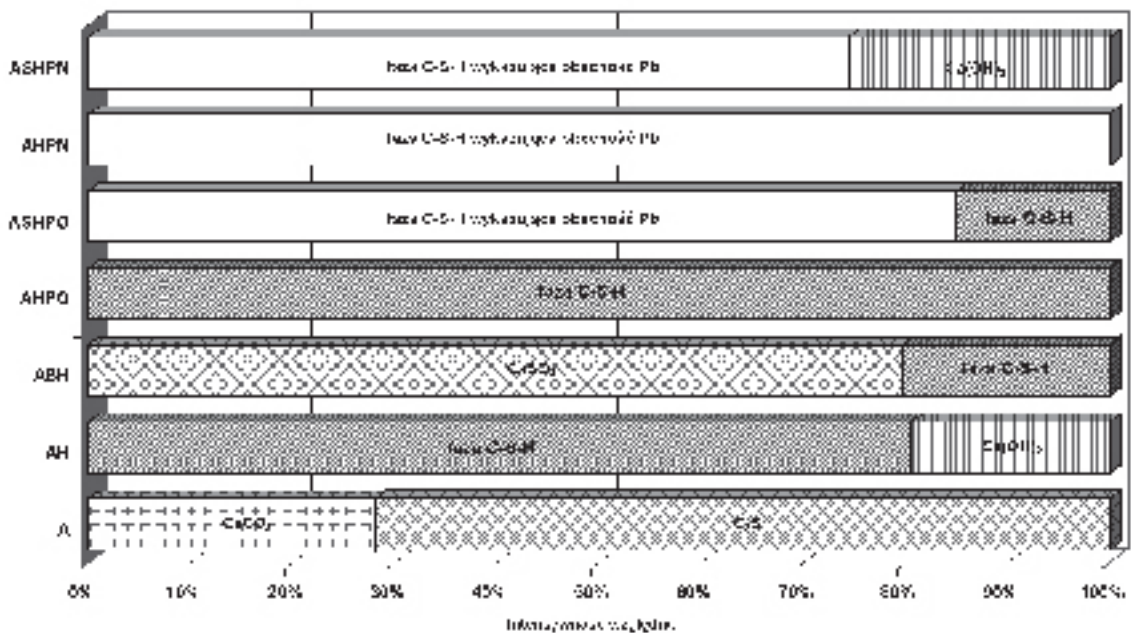
Rys. 9. Schemat podziału energii wiązania elektronów w rdzeniach atomowych tlenu na orbitalu O 1s pomiędzy produkty obecne na powierzchni hydratyzujących ziaren alitu, na podstawie pomiarów metodą spektroskopii fotoelektronów (oznaczenia: A-alit; H - hydratacja w zawieszynie, S – gips, PO – PbO, PN – Pb(NO₃)₂)

Fig. 9. Distribution of binding energies of core electrons on O 1s orbitals among the particular compounds on the surface of hydrate alite grains, from XPS measurements (abbreviations: A-alite; H – hydration in water suspension, S – gypsum, PO – PbO, PN – Pb(NO₃)₂)

wego (rysunek 4). Zachodzi wydłużenie okresu uśpienia rosnące ze zwiększeniem zawartości domieszki. Jednak zahamowanie hydratacji związane z równoczesnym wprowadzeniem gipsu i ołowiu jest znacznie słabsze, gdy Pb jest dodany w postaci roztworu azotanu ołowiu(II).

Dodatek ołowiu w formie roztworu Pb(NO₃)₂ w wodzie wykazuje inny wpływ na reakcję alitu z wodą. Przebieg krzywej kaloryme-

were measured and compared to the database for XPS. As this database appeared not sufficient for interpretation of XPS results for our disordered materials, the spectra found during the measurements were identified and attributed to the particular compounds analogously to some other data occurring in the database and after the analysis including previous studies (5) and auxiliary measurements. Part of results was presented as a scheme of distribution



Rys. 10. Schemat podziału energii wiązania elektronów w rdzeniach atomowych wapnia na orbitalu Ca 2p pomiędzy produkty obecne na powierzchni hydratyzujących ziaren alitu, na podstawie pomiarów metodą spektroskopii fotoelektronów (oznaczenia: A-alit; H - hydratacja w zawieszynie, S – gips, PO – PbO, PN – Pb(NO₃)₂)

Fig. 10. Distribution of binding energies of core electrons on Ca 2p orbitals among the particular compounds on the surface of hydrate alite grains, from XPS measurements (abbreviations: A-alite; H – hydration in water suspension, S – gypsum, PO – PbO, PN – Pb(NO₃)₂)

trycznej w przypadku gdy roztwór $Pb(NO_3)_2$ wprowadza dodatek taki sam jak 0,5% PbO jest prawie identyczny. Natomiast przy większym stężeniu $Pb(NO_3)_2$ zaznacza się zahamowanie procesu widoczne jako przedłużenie okresu uśpiania, po którym następuje przyspieszenie reakcji, o czym świadczy duży pik na krzywej dQ/dt .

Zastosowanie 5% roztworu NaOH w wodzie zarobowej nie wywołało znaczącej zmiany efektu cieplnego hydratacji alitu z domieszką PbO. Jedynie podstawowy pik na krzywej dQ/dt jest nieco wyższy przy zawartości 2% PbO (rysunek 3).

Analogiczny jak dla zaczynu cementowego efekt opóźnienia hydratacji obserwowany dla mieszanin alitu z gipsem nasuwa przypuszczenie, że część jonów Pb^{2+} wchodzi w reakcję z jonami siarczanowymi i powstaje warstwa trudno rozpuszczalnego $PbSO_4$. Obecność jonów siarczanowych w zaczynie alitowym bez domieszki przynosi efekt przyspieszenia hydratacji, wyrażający się występowaniem dużego piku na krzywej dQ/dt . Reakcja pomiędzy jonami siarczanowymi z gipsu i nadmiarem jonów wapnia z hydrolizy alitu może prowadzić do krystalizacji gipsu, na to nakłada się efekt nukleacyjny; hydroliza/hydratacja szybko więc postępuje dalej. Można przypuszczać, że w stężonej fazie ciekłej ($w/s=0,5$) stanowiącej złożony układ, w którym obok jonów wapnia, jonów krzemianowych i siarczanowych pojawiają się jony ołowiu(II), wytworzy się stan (pseudo)równowagi, w którym krystalizacja $PbSO_4$ jest możliwa, a faza ta stworzy fizyczną barierę, w postaci cienkiej, ale i słabo przepuszczalnej membrany, ulegającej po pewnym czasie destrukcji. Nie można też wykluczyć krystalizacji bardziej złożonego połączenia niż prosty siarczan.

We wszystkich obserwacjach mikrostruktury zaczynów alitowych (rysunki 5–8) dominującym składnikiem jest faza C-S-H tworząca na ogół zbitą matrycę złożoną z drobnych, ściśle do siebie przylegających cząstek. W obszarach o luźniejszej budowie można zauważyć drobne, zdeformowane płytki portlandytu oraz włóknistą fazę C-S-H. W bardzo wielu mikroobszarach stwierdzono w cząstkach C-S-H obecność Pb (rysunek 6b).

Ponieważ próby wykrycia metodą rentgenowskiej analizy dyfrakcyjnej faz tworzących się z udziałem ołowiu nie powiodły się ze względu na ich małą zawartość lub amorficzną budowę, podjęto próbę wykonania analiz powierzchni hydratyzujących ziaren alitu metodą spektroskopii fotoelektronów.

Metodę tę zastosowano głównie w celu uzyskania dodatkowych informacji o możliwych związkach Pb występujących na powierzchni hydratyzujących ziaren alitu. Wyniki okazały się obiecujące. Stwierdzono, że zmierzone energie wiązania elektronów na orbitalu 4f atomu Pb (>140 eV, w niektórych przypadkach rozszczepienie z pewnym udziałem energii mniejszej) w głównej mierze odpowiadają energiom właściwym dla ołowiu związanego w $PbSO_4$; podobne wysokie wartości energii charakterystyczne są dla związków kompleksowych Pb. Stwierdzono również, że energia wiązania elektronów w rdzeniach atomowych siarki na orbitalu S 2p w próbkach z Pb odpowiada jonom siarczanowym związanym w $PbSO_4$ (energia wiązania elektronu 2p w atomie S w przypadku

of binding energies attributed to the core electrons on the O 1s and Ca 2p orbitals among the particular compounds occurring on surface of hydrate alite grains (see Figs. 9 and 10).

3. Discussion

Earlier calorimetric measurements showed the retardation of cement hydration with PbO additive (1). As one can see, the effect of PbO on heat evolution during the alite reaction with water is quite different. In this case PbO has no retarding influence (Fig. 1). What is more – the acceleration of alite hydration takes place as it is proved by an increase of the main heat evolution peak. One can presume that the PbO hampering effect in cement paste should be attributed to the presence of the other components than those occurring in the alite paste. In order to verify this assumption 5% of gypsum was added to alite and this was the reason of hindering effect similar to that observed for cement paste (Fig. 4). Then the elongation of the induction period growing with additive content was found. However the hindering effect was less visible as the additive is given in the form of lead nitrate solution.

The effect of lead in soluble form of $Pb(NO_3)_2$ in process water on alite hydration is different. The calorimetric curve at $Pb(NO_3)_2$ concentration corresponding to 0,5% PbO is almost identical, while at higher $Pb(NO_3)_2$ content the prolonged induction period is followed by the accelerated reaction with high dQ/dt peak. When 5% NaOH solution is used as process water, the heat evolution accompanying alite hydration with PbO additive does not change markedly. Only the main heat evolution peak on dQ/dt curve is a little higher at 2% PbO (Fig. 3).

The retarding effect observed for alite with gypsum mixture, analogous as in case of portland cement paste, leads to the presumption, that the part of Pb^{2+} ions enters the reaction with sulfate ions and the layer of poorly $PbSO_4$ soluble is thus formed. Sulfate ions in alite paste without any other additive bring the effect of hydration acceleration, as it has been documented by very high heat evolution peak on the dQ/dt curve – the reaction between sulfate ions from gypsum and excess calcium ions evolved on alite hydrolysis leads probably to the quick crystallization of gypsum, the nucleation of hydration products is therefore promoted and the hydration/hydrolysis goes further on. One can presume that in the liquid phase of high concentration (water to solid ratio 0,5), of complex composition, in which apart from calcium, silicate and sulfate ions also the lead ions appear, the (pseudo)equilibrium can occur and the crystallization of $PbSO_4$ is possible; this phase can create a thin, impermeable membrane. This membrane collapses after a time. The crystallization more complex compound than simple sulfate, cannot be excluded.

Compact matrix of C-S-H phase, built up from very fine, well adherent particles, is the main component of alite pastes (Figs 5 – 8). In the areas of loosen structure one can observe small, deformed portlandite platelets (Fig. 8) as well as the fibrous C-S-H. In many analytical points in C-S-H particles Pb was well

gipsu jest niższa, co też potwierdzono doświadczalnie). Ponieważ jednak pojawia się dysproporcja pomiędzy sumarycznymi wielkościami energii (powierzchnie pasm) świadcząca o niedostatku anionu siarczanowego na powierzchni hydratyzujących ziaren alitu, aby związać jony Pb^{2+} , w przypadku próbek zawierających nośniki Pb i jonu siarczanowego, można wywnioskować, że część jonów Pb^{2+} występuje w fazie C-S-H. Ponadto w próbkach z domieszką związku Pb, ale bez udziału jonów siarczanowego, stwierdzono również takie wielkości energii (>140 eV). Analizy XPS dostarczyły również innych informacji o badanych próbkach. Analiza powierzchniowa warstw o grubości kilku molekuł wykazała, że na powierzchni ziaren kontrolnej próbki alitu osadzona jest faza C-S-H i wodorotlenek wapnia. W zawiesinach alitu hydratyzujących z dodatkiem gipsu znaczną część fazy C-S-H zastępuje na powierzchni produkt siarczanowy; niewątpliwie jest to wytrącony na ziarnie gips. Po wprowadzeniu PbO do zawiesiny na powierzchni ziaren alitu brak portlandytu, lecz stwierdzić można, na podstawie dystrybucji tlenu, obecność ołowiu w postaci, którą można określić jako $PbO/Pb(OH)_2$, a część ołowiu wiązana jest silnie w fazie C-S-H. Wprowadzenie gipsu i PbO do hydratyzującej zawiesiny powoduje, że faza C-S-H na ziarnach alitu zawiera jony ołowiu wiązane silnym wiązaniem o energii >140 eV. Nie można też wykluczyć obecności siarczanu ołowiu(II), na co wskazywałaby obecność anionu siarczanowego (opisywana wyżej zmiana energii wiązania tlenu w połączeniu z siarką). Roztwór azotanu ołowiu(II) również modyfikuje skład powierzchni hydratyzujących ziaren alitu – faza C-S-H zawiera Pb, pojawia się pewna ilość portlandytu. Po wprowadzeniu gipsu do zawiesiny hydratyzującej w roztworze azotanu ołowiu(II) stwierdzić można przede wszystkim podstawienia Pb w fazie C-S-H, prawdopodobny jest $PbSO_4$, jak również pewien niewielki udział $PbO/Pb(OH)_2$ i portlandytu. Obraz spektroskopowy powierzchni ziarnistej próbki hydratyzującej w roztworze zawierającym jony Pb^{2+} jest w tym przypadku bogaty. Należy pamiętać, że ziarna alitu wytrąsano w cieczy (w/a = 10), co mogło spowodować, że tylko pewna część utworzonego $PbSO_4$ osadziła się na powierzchni ziaren (związek ten wykazuje pewną, niewielką rozpuszczalność). Należy też podkreślić, że wielkość energii wiązania elektronów pozwala stwierdzić bardzo silne powiązanie Pb z hydratyzującym środowiskiem fazy alitowej, głównie w postaci fazy C-S-H. I właśnie faza C-S-H w warunkach eksperymentu (w/s=10) zapewnia immobilizację Pb. Niektórzy autorzy przypisują fazie C-S-H zawierającej Pb wzór $Ca-Pb-S-H$; fazę tę wyodrębniają jedynie na podstawie obserwacji mikrostruktury i analiz w mikroobszarach (6).

4. Wnioski

1. Wprowadzenie PbO do zaczynu alitowego nie opóźnia procesu wydzielania ciepła podczas hydratacji, jak to ma miejsce w przypadku zaczynu cementowego; ze wzrostem zawartości domieszki obserwuje się wyraźne przyspieszenie wydzielania ciepła i znaczny wzrost efektu cieplnego reakcji.
2. Po wprowadzeniu gipsu do zaczynu alitowego hydratyzującego z dodatkiem PbO lub $Pb(NO_3)_2$ następuje opóźnienie reakcji

detectable (Fig. 6b).

Because the attempt of lead-containing phases detection by XRD failed (too low content or amorphous character), the X-ray electron spectroscopy for chemical analysis of hydrated grains surface was applied. This method was put into use mainly to get some additional information about the "binding state" of Pb with alite hydrating surface. The results were very promising. It has been found that the binding energies of core electrons relating to the Pb 4f orbital (≥ 140 eV, in some cases splitting with some lower value) should be mainly attributed to the occurrence of lead in the form of $PbSO_4$; similar values are characteristic for Pb in complex organic compounds. It has been also found that the binding energies of core electrons on the S 2p orbitals in the samples with Pb correspond to the sulfate ions bound in $PbSO_4$ (binding energies of core electrons 2p in sulfur atoms are lower in case of gypsum, - this has been proved in the experiments in this work). However, because there is a disproportion between the total energy values (surfaces of bands), showing the shortage of sulfate ions on the surfaces of hydrating alite grains to transform all the Pb ions into sulfate (in the samples with lead- and sulfate – bearing components), one can conclude that the part of Pb^{2+} is incorporated into the C-S-H phase. What is more: in the samples with Pb compounds but without sulfate such high energies of XPS spectra (≥ 140 eV) were also measured.

XPS measurements were the source of the other information dealing with the hydrating samples. XPS surface analysis of alite sample exposed to water revealed the presence of C-S-H and calcium hydroxide in the layer a few molecules thick. When alite is hydrated with gypsum at excess water, a substantial part of C-S-H on the grain surface is replaced by sulfate product; undoubtedly gypsum. At PbO addition to the hydrating suspension there is no portlandite on the alite surface but the $PbO/Pb(OH)_2$ together with Pb incorporated to the C-S-H can be derived from distribution of oxygen. Addition of gypsum with PbO to the hydrating alite gives in turn the C-S-H with strongly bound Pb (with energy ≥ 140 eV, as mentioned above). The formation of lead sulfate cannot be excluded; this results from the presence of sulfate anion (binding energies of core electrons 2p in sulfur atoms attributed to sulfate anion in $PbSO_4$, as discussed above). The composition of hydrated alite surface is modified also when hydration takes place in the lead nitrate solution – Pb is incorporated to the C-S-H phase, some amount of portlandite crystallizes. When gypsum is introduced to this mixture one can find C-S-H modified by Pb, probably $PbSO_4$, as well as some amount of $PbO/Pb(OH)_2$ and portlandite. The spectrum of alite coarse grained surface in Pb^{2+} ions and gypsum containing suspension is complex. One should remember that alite was shaken with excess water (w/a = 10) and it could be the reason that only a part of $PbSO_4$ was precipitated on the surface of grains (this compound shows some solubility value). It should be underlined that throughout all the measurements a strong bond between Pb and component of hydrated alite paste – mainly C-S-H is exhibited. Therefore C-S-H in the experiments

wyrażające się zmianą szybkości wydzielania ciepła polegającą na znacznym wydłużeniu okresu indukcji.

3. W zaczynach alitowych hydratyzujących z domieszkami związków ołowiu nie stwierdza się, poza alitem i produktami jego hydratacji, innych faz wykrywalnych rentgenograficznie.
4. Mikrostruktura zaczynów alitowych wykazuje obecność, pod działaniem związków ołowiu(II), fazy C-S-H na ogół zwartej, o słabej fragmentacji, na powierzchni której występuje Pb. Widoczna jest deformacja portlandytu polegająca na zaburzeniu sześciokątnego pokroju płytek.
5. Ołów wprowadzony do hydratyzującej zawiesiny alitu w wodzie występuje co najmniej częściowo prawdopodobnie w fazie C-S-H, o czym świadczy duża energia wiązania elektronów na orbitalu Pb 4f. Jon siarczanowy w hydratyzującej zawieszynie zawierającej Pb^{2+} jest prawdopodobnie związany w $PbSO_4$.

Literatura / References

1. W. Nocuń-Wczelik, G. Łój – Cement Wapno Beton, 73, str. 285 (2006).
2. W. Kurdowski, W. Nocuń-Wczelik, The Tricalcium Silicate Hydration in the Presence of Active Silica Addition, Cement and Concrete Research, 13, p. 341-348 (1983).
3. W. Nocuń-Wczelik, Struktura i właściwości uwodnionych krzemianów wapniowych, Prace Komisji Nauk Ceramicznych, Polski Biuletyn Ceramiczny Nr 18, Ceramika 59, Kraków 1999.
4. D. Ménétrier, I. Jawed, T.S. Sun, J. Skalny, ESCA and SEM studies on early C_3S hydration, Cement and Concrete Research, 9, p. 473-481 (1979).
5. W. Nocuń-Wczelik – praca doktorska, AGH, Kraków 1984.
6. D. Lee, G. Swarbrick, T.D. Waite, Effect of calcite on lead rich cementitious solid waste forms, Cement and Concrete Research, 35, p. 1027-1037 (2005).

Podziękowania

Autorzy pragną podziękować Panu dr inż. Markowi Nocuniowi oraz Pani mgr inż. Barbarze Trybalskiej z Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH za przeprowadzenie badań XPS oraz SEM/EDS.

reported in the presented work acts as Pb ions immobilizing environment. Recently in some reports the Ca-Pb-S-H formula appeared, as attributed to the C-S-H soaked with Pb ions; this combination has been distinguished basing upon the microstructure and microprobe analysis (6).

4. Conclusions

1. PbO additive does not retard the alite reaction with water, as it in case in cement paste; a significant acceleration of heat evolution and heat evolved value is observed with increasing PbO content.
2. At gypsum addition to the alite paste hydrated with PbO or $Pb(NO_3)_2$ the reaction is retarded – a substantial elongation of the induction period takes place.
3. In alite pastes hydrated with Pb-bearing compounds there is no other phases, apart from alite and alite hydration products (C-S-H and portlandite), as detected by XRD.
4. Microstructure of alite pastes hydrated with Pb compounds exhibits the presence compact, homogenous C-S-H (poorly distinguishable well adherent small particles), with Pb bound to the surface. The portlandite crystals are imperfect with declination from hexagonal shape.
5. Lead introduced to the hydrated alite suspension is presumably incorporated to the C-S-H phase, as it can be derived from the high binding energies of core electrons on Pb 4f orbitals. The sulfate ions in Pb^{2+} containing hydrated suspension are combined probably in $PbSO_4$.