



UNIVERSITATEA **POLITEHNICA** DIN BUCUREȘTI

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii

Departamentul de Știința și Ingineria Materialelor Oxidice și Nanomaterialelor

TEZĂ DE DOCTORAT

**Cimenturi fosfatice pe bază de dolomită calcinată.
Obținere, proprietăți și utilizări**

REZUMAT TEZĂ

Autor

Ing. Cristina Andreea VÎJAN

Conducător de doctorat

Prof. dr. ing. Alina BĂDĂNOIU

București, 2022

Cuprins

I.	STUDIUL DOCUMENTAR.....	5
1	Cimenturi magneziano-fosfatice.....	5
1.1.	Definire și constituenți.....	5
1.2.	Proprietăți. Factori de influență.....	7
1.2.1.	Influența raportului oxid/fosfat asupra principalelor proprietăți ale cimenturilor magneziano-fosfatice.....	9
1.2.2.	Influența naturii și dozajului de aditiv întârziator de priză asupra principalelor proprietăți ale pastelor și mortarelor de ciment magneziano-fosfatice.....	10
1.2.3.	Influența rapoartelor apă/liant (solid) și liant/agregat asupra principalelor proprietăți ale pastelor și mortarelor de ciment magneziano-fosfatice.....	15
1.2.4.	Influența naturii agregatului asupra principalelor proprietăți ale materialelor compozite fosfatice.....	18
1.2.5.	Influența unor adaosuri (filer) asupra principalelor proprietăți ale maselor liante magneziano-fosfatice.....	19
2	Cimenturi fosfatice pe bază de dolomită calcinată. Obținere și proprietăți.....	23
3	Imobilizarea unor deșeuri cu conținut de metale grele în cimenturi fosfatice.....	26
II.	CONTRIBUȚII PROPRII.....	36
4	Obiectivele tezei de doctorat.....	36
5	Materiale și metode.....	37
5.1.	Materiale.....	37
5.2.	Metode.....	40
6	Influența componentului acid (săruri de potasiu) și a adaosului de cenușă de termocentrală asupra unor proprietăți ale lianților fosfatici.....	43
7	Lianți fosfatici pe bază de dolomită calcinată. Influența unor factori compoziționali și de procesare a dolomitei asupra caracteristicilor lianților fosfatici la obținerea cărora se utilizează.....	54
7.1.	Influența condițiilor de calcinare a dolomitei asupra compoziției și reactivității materialului rezultat.....	55
7.2.	Proprietățile lianților fosfatici pe bază de dolomită calcinată la 1200°C.....	57

7.3. Proprietățile cimenturilor fosfatice pe bază de dolomită calcinată la 1400°C.....	64
7.4. Proprietățile cimenturilor fosfatice pe bază de dolomită calcinată la 750°C.....	67
8 Imobilizarea unor deșeuri cu conținut de metale grele în cimenturi fosfatice pe bază de magnezită calcinată sau dolomită calcinată.....	73
8.1. Imobilizarea Cr în lianți fosfatici pe bază de dolomită calcinată la 1400°C și respectiv amestec de dolomită și silice calcinat la 1200°C și fosfat acid de potasiu.....	73
8.2. Imobilizarea Cr și Ni în lianți fosfatici pe bază de dolomită calcinată la 750°C și fosfat diacid de potasiu.....	78
8.3. Imobilizarea Ni în lianți fosfatici pe bază de dolomită calcinată la 1400°C și fosfat acid de sodiu.....	83
9 Acoperiri rezistente la foc, pentru structuri metalice, pe bază de lianți fosfatici.....	93
10 Concluzii generale.....	102
11 Contribuții originale ale tezei de doctorat.....	107
12 Perspective de dezvoltare ulterioară.....	107
13 Diseminarea rezultatelor obținute în teză.....	108
Bibliografie.....	109

Cuvinte cheie: dolomită calcinată, magnezie, fosfați, deșeu cu conținut de metale grele, imobilizare, protecție pasivă la foc.

În această teză de doctorat s-a urmărit obținerea și caracterizarea unor cimenturi fosfatice în care:

- componentul bazic s-a obținut prin calcinarea magnezitei la 1500°C respectiv a dolomitei la diferite temperaturi (750°C, 1200°C și 1400°C), iar,
- componentul fosfatic a fost:
 - KH_2PO_4 (MKP) sau K_2HPO_4 (DKP),
 - NaH_2PO_4 (NP).

Alți componenți utilizați la obținerea cimenturilor fosfatice au fost boraxul (întârziator de priză), cenușa de termocentrală (filer), nisipul cuarțos și două tipuri de deșeuri cu conținut de metale grele (crom și nichel).

Pe baza rezultatelor obținute se pot formula următoarele concluzii:

În cazul cimenturilor *obținute prin amestecarea magnezitei calcinate cu KH_2PO_4 (MKP) sau K_2HPO_4 (DKP) cu/fără adaos de cenușă de termocentrală*, s-a constatat că:

- principalul compus format prin reacția componentilor, identificat prin difracție de raze X, este K-struvitul ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$); acesta compus cristalin este esențial pentru procesul de întărire a cimenturilor fosfatice;
- viteza procesului de rigidizare este influențată de natura sării fosfatice și de dozajul de întârziator de priză;
- în cazul pastelor liante în care sarea fosfatică este MKP este obligatorie utilizarea întârziatorului de priză (borax), datorită cineticii foarte rapide de reacție a precursorilor;
- indiferent de tipul de sare fosfatică utilizată (MKP sau DKP), creșterea dozajului de borax determină, așa cum era de așteptat, o creștere a timpului de priză;
- rezistențele la compresiune ale cimenturilor fosfatice în care s-a utilizat drept component fosfatic KH_2PO_4 (MKP), au fost mai mari comparativ cu cele obținute în sistemele liante în care sarea fosfatică a fost K_2HPO_4 (DKP). Acest lucru se poate datora formării, precipitării și cristalizării unei cantități mai mari de K-struvit ($\text{KMgPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) în pastele liante cu MKP;

- înlocuirea parțială a magnezitei calcinate cu cenușă de termocentrală (10% gravimetrice) determină o creștere a rezistenței mecanice a pastelor liante studiate, în care sarea fosfatică a fost MKP și s-a folosit și un adaos de întârziator priză (borax).

Condițiile de calcinare ale dolomitei (temperatura și palierul) conduc la obținerea de materiale cu compoziții și reactivități diferite în raport cu apa:

- calcinarea parțială a dolomitei la o temperatură relativ scăzută (750°C) conduce la formarea unui amestec de MgO și CaCO₃, în timp ce tratamentul termic al acesteia la 1200°C respectiv 1400°C conduce la descompunerea completă a carbonatului dublu de calciu și magneziu cu formare de MgO și CaO;
- creșterea temperaturii de calcinare a dolomitei, de la 1200°C la 1400°C, reduce reactivitatea oxizilor de calciu și magneziu formați în raport cu apa sau cu soluția de sare fosfatică; în timpul amestecării dolomitei calcinate la 1200°C cu soluții de MKP sau DKP s-a observat o creștere importantă a temperaturii pastei liante; priza a decurs rapid, chiar și în condițiile utilizării unui adaos întârziator de priză (borax) și s-a constatat un fenomen de expansiune al pastelor;
- pentru a reduce reactivitatea componentului solid (dolomita calcinată) în raport cu soluția fosfatică, aceasta s-a amestecat cu nisip cuarțos și s-a tratat termic la 1200°C timp de 1 h. Difractograma materialului rezultat în urma acestui tratament termic pune în evidență prezența SiO₂, MgO și CaO precum și a unor silicați de calciu și/sau magneziu formați prin reacția parțială a oxizilor menționați anterior;

Condițiile de calcinare ale dolomitei, precum și natura și dozajul componentilor în masele liante fosfatice, influențează **natura și proporția compuşilor formați în reacția dolomitei calcinate cu soluția fosfatică:**

- pe difractogramele cimenturilor fosfatice pe bază de dolomită calcinată la temperatura de 1200°C și soluție de MKP sau DKP, principalii compuși identificați prin difracție de raze X sunt hidroxidul de calciu, hidroxidul de magneziu și hidroxiapatita;
- în cazul amestecării cu MKP a amestecului de dolomită și silice calcinat la 1200°C (D_{12S}), în pasta liantă întărită se identifică, prin difracție de raze X, următorii compuși: SiO₂, MgO și CaO, silicați de calciu și/sau magneziu și K-struvitul;

- în cazul cimenturilor fosfatice pe bază de dolomită calcinată la 1400°C (D₁₄) în care s-a folosit un dozaj mai mic de MKP (corespunzător unui raport D₁₄/MKP = 4), pe difractograma pastei liante întărite se identifică alături de liniile de difracție specifice Ca(OH)₂ și Mg(OH)₂ și liniile de difracție caracteristice hidroxiapatitei (HAP). În cazul unui dozaj mai mare de MKP (corespunzător unui raport D₁₄/MKP = 2) se pot identifica și liniile de difracție specifice K-struvitului, compus care contribuie în mod hotărâtor la creșterea rezistenței mecanice a pastelor liante întărite;
- atunci când dolomita calcinată la 1400°C s-a amestecat cu o soluție de fosfat diacid de sodiu (NP), compușii identificați, prin difracție de raze X, în pasta liantă întărită, au fost: MgO, NaMgPO₄·7H₂O, CaO, Ca(OH)₂ și Na₂CaMg (PO₄)₂;
- în cazul cimenturilor magneziano-fosfatice pe bază de dolomită calcinată la 750°C (D₇₅₀) și fosfat diacid de potasiu, pe difractograma pastelor întărite, se regăsesc linii de difracție caracteristice CaCO₃, MgO și KMgPO₄·6H₂O.

Proprietățile cimenturilor fosfatice pe bază de dolomită calcinată sunt influențate de reactivitatea acesteia în raport cu soluția fosfatică folosită (MKP și NP) și natura și proporția hidrocompușilor formați în pasta liantă întărită:

- creșterea temperaturii de calcinare a dolomitei la 1400°C, în corelare cu creșterea dozajului de sare fosfatică (MKP), conduce la creșterea rezistențelor mecanice ale pastelor de ciment după perioade scurte de întărire;
- rezistențele mecanice ale cimentului fosfatic pe bază de D_{12S} (amestec de dolomită și silice calcinat la 1200°C) și MKP, au valori inițiale mici (1,5 MPa după o zi de întărire) dar acestea cresc constant până la 28 de zile de întărire;
- în cazul pastelor liante pe bază de dolomită calcinată la 1400°C (D₁₄) și fosfat diacid de potasiu (MKP) singura compoziție care a dezvoltat rezistențe mecanice a fost cea cu un dozaj mai mare de sare fosfatică (D₁₄_MKP_2); până la termenul de 7 zile de întărire s-a observat o creștere a rezistenței la compresiune, dar la termenul de 28 zile pasta liantă nu a mai avut rezistențe mecanice măsurabile, ca urmare a hidratării întârziate a oxidului de magneziu respectiv oxidului de calciu, încă prezenți în sistem;
- calcinarea dolomitei la temperaturi mai joase (750°C) a avut un efect pozitiv asupra rezistenței la compresiune a cimenturilor magneziano-fosfatice, acestea având rezistențe mecanice

măsurabile atât la perioade scurte de întărire (1, 7 zile) cât și la perioade mai lungi de întărire (28 zile). Cele mai mari rezistențe s-au înregistrat pentru compoziția D₇₅₀_MKP_B_0,23, de 6,34 MPa după 1 zi de întărire și 15,44 MPa după 28 zile de întărire;

- utilizarea în calitate de precursor fosfatic a fosfatului diacid de sodiu a îmbunătățit rezistențele mecanice ale pastelor pe bază de dolomită calcinată la 1400°C; rezistențele la compresiune dezvoltate de aceste mase liante fosfatice au fost în jur de 10 MPa, după 28 zile de întărire, spre deosebire de cele în care sarea fosfatică a fost MKP, care nu au mai avut rezistențe măsurabile după 28 zile.

Cimenturile fosfatice studiate, pe baza de magnezită calcinată sau dolomită calcinată (D₁₄ și D_{12S}) și soluție de KH₂PO₄ (MKP) sau NaH₂PO₄ (NP), s-au folosit ***pentru tratarea unor deșeuri toxice, cu conținut de metale (Cr sau Ni).***

- Cimenturile pe bază de magnezită calcinată (M) și MKP pot asigura, după 28 zile de întărire, o bună imobilizare a unui deșeu industrial cu conținut ridicat de crom; cimenturile pe bază de dolomită calcinată la 1400°C (D₁₄) și MKP pot fi folosite pentru imobilizarea deșeurilor cu conținut ridicat de crom, dar numai pentru doze mai mici ale acestuia (corespunzător unui conținut de 0,5% Cr). Cimenturile fosfatice pe bază de dolomită calcinată (D_{12S} sau D₇₅₀) și MKP nu asigură o imobilizare adecvată a Cr, cantitatea de crom determinată în soluția de levigare (conform standardului SR EN 12457-4:2003) depășind limita maximă impusă de legislația în vigoare (Ordin Ministru 95/2009). Acest lucru se datorează, în principal, formării unei cantități mai mici de K-struvit, în pastele liante întărite pe bază de D_{12S} și D₇₅₀ comparativ cu cele pe bază de D₁₄ și mai ales M; K-struvitul este compusul cu rol determinant atât pentru dezvoltarea rezistențelor mecanice cât și pentru imobilizarea metalelor grele;
- cimenturile fosfatice pe bază de magnezită calcinată (M) sau dolomită calcinată (D₁₄) și soluție de NaH₂PO₄ (NP), au fost eficiente în imobilizarea deșeurilor cu conținut ridicat de Ni; concentrația de Ni în soluțiile de levigare nu a depășit limita impusă de legislația în vigoare (OM 95/2009) ;
- indiferent de sarea fosfatică utilizată (MKP sau NP) substituția parțială a magnezitei calcinate respectiv dolomitei calcinate (D₁₄, D_{12S} sau D₇₅₀) cu deșeuri cu conținut ridicat de Cr sau Ni,

conduce la scăderea rezistențelor mecanice ale cimenturilor fosfatice studiate. Această scădere a rezistențelor mecanice se poate datora:

- reducerii cantității de component activ (deșeurile substituie parțial magnezita calcinată sau dolomita calcinată) ceea ce conduce la formarea unei cantități mai mici de K-struvit;
- influenței exercitate de metalele grele, conținute în deșeurile studiate, asupra cineticii și naturii compușilor formați în procesul de întărire a acestor cimenturi fosfatice.

Cimenturile fosfatice studiate, pe bază de magnezită calcinată (M) sau dolomită calcinată la 750°C (D₇₅₀) și MKP, s-au testat în vederea utilizării pentru **asigurarea unei protecții pasive, în caz de incendiu, a unor structuri metalice**. Având în vedere această utilizare, s-a determinat adeziunea prin tracțiune a acestor cimenturi fosfatice întărite la diferite tipuri de substraturi (oțel sau ceramică) precum și evoluția temperaturii substratului metalic, atunci când o placă de oțel este acoperită cu un strat de ciment fosfatic întărit și este pusă în contact direct cu flacăra.

S-a constatat că:

- atât cimenturile pe bază de magnezită calcinată cât și cele pe bază de dolomită calcinată la 750°C prezintă o bună aderență la substratul metalic, la perioade scurte de întărire (2 zile); la perioade mai lungi de întărire (28 zile) în cazul compozițiilor pe bază de dolomită calcinată aderența la substratul metalic scade;
- aplicarea pastelor de ciment fosfatic pe plăci metalice, asigură o bună protecție a acestui substrat în cazul unui incendiu; la contactul cu flacăra, a plăcilor de oțel acoperite cu cimenturile fosfatice studiate (compozițiile fără adaos de întârziator de întărire – borax), temperatura substratului metalic nu a depășit valoarea de 500°C - temperatură considerată critică pentru rezistența structurilor de oțel; mai mult, pe toată durata contactului direct cu flacăra (45 minute), pasta de ciment aplicată pe placa metalică a avut o aderență bună la substratul metalic.

Diseminarea rezultatelor obținute în teză:

Articole publicate reviste ISI

1. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, G. Voicu, A. I. Nicoară, Coatings Based on Phosphate Cements for Fire Protection of Steel Structures, *Materials*, vol. 14, no. 20, p. 6213, 2021. (J.I.F.₂₀₂₁ = 3,748)
2. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, G. Voicu, A.I. Nicoară, Phosphate Cements Based on Calcined Dolomite: Influence of Calcination Temperature and Silica Addition, *Materials*, vol. 14, no.14 p. 3838, 2021. (J.I.F.₂₀₂₁ = 3,748)
3. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, A.I. Nicoară, I. Barcan, Effect of lead and nickel on the hardening processes and properties of phosphate cements, *Romanian Journal of Materials*, vol. 50, no. 4, pp. 510 - 520, 2020. (J.I.F.₂₀₂₀ = 0,563)
4. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, The influence of potassium phosphate and fly ash addition on the setting time and mechanical strengths of magnesium phosphate cements, *U.P.B. Sci. Bull*, vol. 82, no. 3, pp. 21-32, 2020.

Prezentări la conferințe

5. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, I. Barcan, Calcium magnesium phosphate cements for toxic waste immobilization, *RICCCE* ediția 21, Constanța - Mamaia, septembrie, 2019.
6. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, A.I. Nicoară, I. Barcan New phosphate cement for the immobilization of hazardous wastes with heavy metals content, *SICHEM* ediția 25, București, septembrie, 2020.
7. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, G. Voicu, Influence of the nature and calcination temperature of oxide component on some properties of phosphate cement, *ROMAT*, ediția 8, București, noiembrie, 2020.
8. **C. A. Vîjan**, A. Bădănoiu, Mase liante fosfatice pe bază de dolomită calcinată, *Sesiunea de Comunicări Științifice*, Universitatea Politehnica București, 2021.