

**БАЛАНДИНА А. В., КУПРИЯШКИНА Л. И.,
ОСИПОВ А. К., СЕДОВА А. А., СЕЛЯЕВ В. П.**

ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВЕННОГО СОСТАВА ВОДЫ НА ПРОЧНОСТЬ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ, НАПОЛНЕННОГО ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕЙ ПОРОДОЙ

Аннотация. Посредством статического контакта фаз изучено взаимодействие природной и сточной воды с цементным камнем. Проведен кинетический анализ системы «цементный камень – вода». Сделан вывод о коррозии цементного камня в зависимости от природы воды и степени наполнения цеолитсодержащей породой.

Ключевые слова: цементный камень, цеолитсодержащая порода, электропроводность, окисляемость, агрессивная углекислота, прочность.

**BALANDINA A. V., KUPRIYASHKINA L. I.,
OSIPOV A. K., SEDOVA A. A., SELYAEV V. P.**

THE INFLUENCE OF WATER QUALITATIVE COMPOSITION ON STRENGTH OF CEMENT STONE FILLED WITH ZEOLITE-CONTAINING ROCK

Abstract. Through the static contact of phases, the interaction of natural and waste water with cement stone has been studied. A kinetic analysis of the system "cement stone – water" was carried out. A conclusion is made about the corrosion of cement stone depending on the nature of the water and the degree of filling with zeolite-containing rock.

Keywords: cement stone, zeolite-containing rock, electrical conductivity, oxidizability, aggressive carbon dioxide, strength.

В последние годы строительная индустрия развивается быстрыми темпами. Особенно бурно развивается производство различного вида бетонов, обладающих заданным набором эксплуатационных и физико-механических характеристик. При этом большое значение приобретают технологии производства бетонов, основанные на экономии ресурсов как материальных, так и энергетических. Перспективными являются исследования, связанные с разработкой бетонов, обеспечивающих снижение расхода цемента.

Главными компонентами при получении бетона являются цемент и вода. Не менее важную роль играют наполнители.

Широкое применение в качестве наполнителя в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы (ЦСП), которые наряду с экономией цемента на 20–30% позволяют улучшить ряд свойств бетона: повысить коррозионную стойкость, морозостойкость и прочность [1; 2; 3]. В Мордовии имеются большие запасы цеолитсодержащих пород. Практически неограниченные запасы этих материалов, их

дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства, а также пористость делает экономически целесообразным их использование в строительной индустрии.

В задачу настоящей работы входило изучение влияния природной и сточной воды на прочность цементных композитов, наполненных ЦСП Атяшевского проявления на 0%, 10%, 20%, 30%.

Изучение влияния природных и сточных вод на цементный камень представляет большой интерес, т.к. вода – распространенный источник коррозии бетона [4; 5].

Прежде чем поместить цементные композиты в исследуемую воду, изучили химический состав природной и сточной воды.

Таблица 1

Результаты химического анализа природной и сточной воды (n = 3; t_{p,f} = 4,3; p = 0,95)

Тип воды	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$						
	pH	Жесткость воды, ммоль-экв/л			Окисляемость, мгО ₂ /л	Электропроводность, мкСм/см	Агрессивная углекислота, мг/л
		Общая	Карбонатная	Постоянная			
Сточная вода, г. Саранск	7,04	9,77±0,143	8,90±0,248	0,87±0,287	387,43±1,93	1186±2,48	44,00±0,287
Ичалковский район, с. Селище	7,25	8,88±0,072	4,93±0,143	3,95±0,124	361,9±1,29	863,9±0,94	22,00±0,248
п. Николаевка, г. Саранск	6,92	12,63±0,287	8,17±0,143	4,47±0,379	40,1±1,63	1395±1,43	26,60±0,143

Таблица 2

Результаты химического анализа природной и сточной воды (n = 3; t_{p,f} = 4,3; p = 0,95)

Тип воды	$\bar{x} \pm \frac{t_{p,f} \cdot S}{\sqrt{n}}$, мг/л							
	Концентрация ионов							
	Na+	K+	Ca ²⁺	Mg ²⁺	F ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻
Сточная вода, г. Саранск	184,251 ±0,012	11,652 ±0,004	93,963 ±0,009	45,060 ±0,007	7,518 ±0,007	369,10 7±1,35 6	285,72 3±0,76 7	5,786 ±0,003
Ичалковский район, с. Селище	31,957 ±0,024	1,725 ±0,008	146,30 3 ±0,015	12,205 ±0,003	4,732 ±0,006	109,96 7±0,16 5	63,604 ±0,017	0,779 ±0,002
п. Николаевка, г. Саранск	49,876 ±0,013	0,591 ±0,001	177,18 3 ±0,351	32,844 ±0,025	4,970 ±0,003	130,18 1±0,20 5	116,74 1±0,10 8	< 0,5

Из данных таблиц 1–2 можно заключить, что анализируемые сточная и природные воды являются жесткими, сильноминерализованными, имеют высокую окисляемость. Наиболее высокое содержание агрессивной углекислоты установлено в сточной воде. Высокой электропроводностью обладает вода п. Николаевка и сточная вода. Это означает, что они являются наиболее минерализованными.

Анализ вод на содержание катионов и анионов показал, что наиболее высокое содержание ионов Ca^{2+} найдено в воде п. Николаевка и с. Селище. Ионы Na^+ , K^+ в большом количестве содержатся в сточной воде, а также ионы Mg^{2+} , Fe^{3+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} -ионы. Фторид-ионы содержатся в большой концентрации в сточной воде. Вода с. Селище Ичалковского района и п. Николаевка (г. Саранск) является питьевой, но содержание F^- -ионов в ней превышает ПДК более чем в 3 раза.

Достаточно высокая концентрация фосфат-ионов определена в сточной воде. Содержание нитрат-ионов преобладает в воде п. Николаевка и с. Селище.

Все изученные воды могут проявлять агрессивность по отношению к бетону, вызывать коррозию, понижать прочность, морозостойкость и т.д.

В работе использовали цементные композиты, наполненные цеолитсодержащей породой на 0%, 10% 20%, 30 %. Подготовленные образцы помещали в емкость (по 5 образцов в каждую) и заливали 350 мл воды. Цементные композиты выдерживали в изучаемых типах вод 7, 21, 56 суток, следя за изменением концентрации катионов и анионов с помощью ионного анализатора PIA-1000.

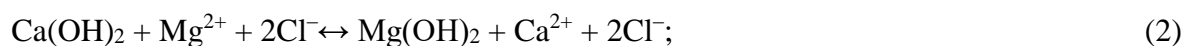
По истечении времени (через 7, 14, 28 суток) композиты отделяли от раствора, просушивали на фильтровальной бумаге на воздухе. Прочность композитов испытывали на сжатие на разрывной машине Р-20 со шкалой 4 тонны. Фильтрат отделяли от выделившегося осадка и анализировали на содержание ионов магния и кальция методом ионной хроматографии. Содержание сульфат-ионов и оксида кремния (IV) выявляли спектрофотометрическим методом. Осадки, выделенные из фильтрата, сушили при температуре 100–120 °С и определяли их элементный состав рентгенофлуоресцентным методом.

При контакте цементного камня с водой происходит резкое понижение концентрации ионов кальция в воде в первые 7 дней. Это связано с тем, что гидроксид кальция, образующийся из бетона за счет гидратации, и ионы кальция воды вступают в реакцию с анионами воды с образованием малорастворимых соединений: CaF_2 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, CaSO_4 .

Концентрация ионов магния также понижается во времени выдерживания цементного камня в воде. Ионы магния, даже при незначительном их содержании в воде, связывают гидроксид-ионы в труднорастворимое соединение $\text{Mg}(\text{OH})_2$, к тому же Mg^{2+} могут

участвовать в образовании $Mg_3(PO_4)_2$. Заметно, что концентрация ионов магния в растворе снижается в большей мере в сточной воде. В этой связи можно предположить, что происходит образование осадка $Mg_3(PO_4)_2$.

Ионы магния могут вступать в обменные реакции с ионами кальция. Можно полагать, что выщелачивание гидроксида кальция из бетона под действием воды приводит к протеканию обменной реакции:



Реакция $Ca(OH)_2$ с хлоридом магния протекает на поверхности цементного камня, на которой образуется пленка $Mg(OH)_2$, предохраняющая бетон от дальнейшего разрушения.

При взаимодействии гидроксида кальция с сульфатом магния протекают процессы, при которых в порах и капиллярах бетона происходит накопление малорастворимых солей, кристаллизация которых вызывает возникновение напряжений в стенках пор и капилляров, приводящих к разрушению структуры бетона. Такими продуктами являются гипс и гидросульфат алюмината кальция (ГСАК).

При коррозии данного типа вначале образуется на поверхности бетона пленка, представляющая собой кристаллы гипса и ГСАК. Они создают высокое давление на стенки пор цементного камня и вызывают местные разрушения, образование трещин в бетоне.

Высокой прочностью отличаются цементы с добавлением ЦСП. При введении ЦСП в цементный камень, доля CaO в нем понижается, что делает невозможным образование и существование многоосновных гидроалюминатов, что препятствует образованию ГСАК, а значит, предотвращает разрушение бетона.

Показано, что концентрация ионов калия, натрия, хлорид-, нитрат-ионов в воде повышается. Известно также присутствие в воде солей (ионов), не вступающих в реакцию с элементами цементного камня, но повышающих ионную силу раствора, увеличивает выщелачивание CaO , т.е. способствует коррозии бетона. Поэтому присутствие ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- способствуют разрушению бетона.

В процессе выдерживания цементного камня в различных типах вод наблюдали помутнение раствора, и затем выпадение осадка на дне сосуда. Масса осадка увеличивалась с повышением времени контакта раствора с цементными камнями. По истечении 7, 21, 56 суток композиты отделяли от раствора. Осадок отфильтровывали, просушивали до постоянной массы в сушильном шкафу при 100–150 °С и взвешивали.

Элементный состав осадков был определен рентгенофлуоресцентным методом.

Результаты анализа осадка, полученного в процессе контакта цементного камня с водой в течение 7, 21, 56 суток по данным рентгенофлуоресцентного анализа

τ	Тип воды	ЦСП, %	Содержание оксидов, %								
			CaO	MgO	K ₂ O	SiO ₂	SrO	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SO ₃	P ₂ O ₅
7	п. Николаевка	0	90,60	1,86	0,099	0,449	0,372	1,59	-	0,424	0,182
21		0	91,24	1,39	0,228	3,04	0,589	-	0,027	0,287	0,218
7	Ичалковский район	0	94,71	1,51	0,263	2,12	0,258	-	0,041	0,254	0,435
21		0	93,55	2,15	0,334	2,66	0,328	-	0,048	0,223	0,500
56		0	94,81	1,92	0,327	1,63	0,551	0,325	0,030	0,176	0,262
		10	92,46	3,25	0,354	2,64	0,403	0,325	0,039	0,240	0,168
		20	94,22	2,38	0,223	2,38	0,239	-	0,045	0,311	0,193
		30	94,65	1,39	0,244	2,52	0,276	0,306	0,057	0,280	0,196

Данные таблицы 3 свидетельствуют о том, что осадки, выделенные из цементного камня, более чем на 90% состоят из оксида кальция. В меньшем количестве содержатся оксиды магния MgO, кремния SiO₂, железа Fe₂O₃, стронция SrO, фосфора P₂O₅ и др.

Гидролиз цементного камня обусловлен понижением концентрации кальция в бетоне. Это основная причина коррозии бетона. При потере бетоном кальция до 30%, происходит его частичное или полное разрушение.

Значения прочности цементных композитов после контакта с водой представлены в таблице 4. Результаты эксперимента показали, что прочность композитов зависит от степени наполнения их цеолитсодержащей породой, от типа воды, в которой выдерживали композиты, и от времени выдерживания.

Прочность некоторых композитов на сжатие

Тип воды	τ , сут.	ЦСП, %	$R_{сж}$, МПа
Сточная вода, г. Саранск	7	0	55,46
			51,55
	21	0	51,33
	7	10	60,13
			60,73
			57,90
	56		53,61
21	20	55,14	
п. Николаевка, г. Саранск	21	0	52,90
	7	10	52,90
		20	51,68

Наиболее высокой прочностью обладают цементные композиты, наполненные ЦСП на 10% и выдержанные в сточной воде очистных сооружений г. Саранска в течение 7 суток. Несколько уступает по прочности композит, наполненный ЦСП на 20% и выдержанный в сточной воде в течение 21 суток.

Таким образом, в результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

- изучены химический состав и некоторые характеристики природной и сточной воды;
- показано, что исследованные виды воды отличаются по составу, основным химическим и физико-химическим характеристикам, и могут проявлять агрессивность по отношению к бетону, вызывая коррозию, понижение прочности и т. д.;
- кинетические кривые зависимости концентрации от времени свидетельствуют о понижении концентрации ионов кальция, магния, фосфат-ионов, сульфат-ионов, что, вероятно, связано с образованием малорастворимых солей фосфатов, сульфатов, кальция и магния;
- присутствие в воде ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- , не вступающих в реакцию с элементами цементного камня, но повышающих ионную силу раствора, увеличивает выщелачивание CaO , т.е. способствует коррозии бетона;
- за время выдержки цементного камня в воде наблюдали помутнение раствора и выпадение осадка, масса которого больше в фильтрате из цементного камня без наполнения ЦСП;

– по результатам эксперимента сделан вывод о том, что ЦСП со степенью наполнения 10% и 20% способствует повышению прочности цементного камня;

– результаты анализа осадка показали, что он состоит на 90–94% из СаО. Меньше содержится SiO₂, MgO. Гидролиз бетона обусловлен вымыванием из него ионов кальция. При потере бетоном до 30% СаО наступает его разрушение;

– наибольшую прочность показал цементный камень, выдержанный в сточной воде (первые 7-е, 21-е сутки). Вероятно, что Са₃(РО₄)₂ и гель кремниевой кислоты почти полностью остаются в порах бетона, вызывая их закупоривание (кольматацию), что приводит к торможению коррозии бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Панина А. А., Лыгина Т. З. Портландцемент с модифицированной цеолитсодержащей добавкой // Известия Казанского гос. арх.-стр. ун-та. – 2012. – № 4. – С. 326–331.
2. Селяев В. П., Осипов А. К. и др. Оптимизация составов цементных композиций, заполненных цеолитами // Известия вузов. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 36–39.
3. Цеолитсодержащие породы Татарстана и их применение / под ред. А. В. Якимова, А. Н. Булова. – Казань: ФЭН, 2001. – 172 с.
4. Королева Е. Л., Матвеева Е. Г., Науменко О. В., Нырикова Т. Н. Исследование коррозионной стойкости модифицированного бетона в среде сточных вод // Вестник МГСУ. – 2013. – № 2. – С. 101–107.
5. Лурье Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. – М.: Химия, 1984. – 448 с.