

КАМАЛЯН Р. С., ГРИШЕНКОВ Д. И., ЛАВРЕНТЬЕВ О. В., КУПРИЯШКИНА Л. И.
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ
НА НАПОЛНЕННОЕ ЦЕМЕНТНОЕ ВЯЖУЩЕЕ

Аннотация. В работе изучено взаимодействие некоторых карбоновых кислот с наполненным цементным камнем. Проанализированы повреждения строительных материалов на минеральных вяжущих при взаимодействии с агрессивными средами. Показана возможность формирования структуры цементных композиционных материалов путем введения цеолитсодержащих наполнителей.

Ключевые слова: цементный камень, карбоновые кислоты, цеолитсодержащие породы, осадок, структура, кинетические кривые, прочность.

KAMALYAN R. S., GRISHENKOV D. I., LAVRENTEV O.V., KUPRIYASHKINA L. I.
A STUDY OF THE EFFECT OF ORGANIC ACIDS ON THE FILLED CEMENT PASTE

Abstract. The paper presents a study of some carboxylic acids and filled cement stone interaction. The authors analyze the damages to building materials based on mineral binders in aggressive media. The study shows the formation of the structure of cement composites by introducing zeolite fillers.

Keywords: cement stone, carboxylic acid, zeolite rock, precipitate, structure, kinetic curves, strength.

По данным натурных обследований, анализа проектных материалов, экспертной оценки специалистов установлено, что в различных отраслях народного хозяйства агрессивному воздействию подвергаются от 15 до 75% строительных конструкций, зданий и сооружений. Агрессивным воздействиям (включая грунтовые и атмосферные) подвергаются конструкции не только зданий и сооружений промышленных и сельскохозяйственных предприятий, энергетики и транспорта, но и подземные конструкции жилых и гражданских зданий. В большинстве случаев коррозионные процессы развиваются в результате неблагоприятного воздействия окружающей среды: применения противогололедных реагентов; выделения в атмосферу окислов азота, сернистого и других газов, выбрасываемых двигателями автотранспорта; слива сточных вод и т.д.

Долговечность зданий и сооружений может быть обеспечена посредством применения коррозионностойких конструкций из строительных материалов нового поколения с использованием экономичных заводских технологий. В промышленности строительных материалов все шире используются бетон и железобетон на вяжущем с пониженным содержанием клинкерного фонда [1]. Один из путей – получение материалов на

основе наполненных цементных композиций. В качестве минерального наполнителя предлагается использовать цеолитсодержащие породы. При создании эффективных экономичных материалов и конструкций необходимо учитывать их работу с учетом неблагоприятного воздействия окружающей среды.

В настоящее время широкое применение в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы, которые не только экономят 20–30% цемента, но и позволяют улучшить ряд свойств бетонов: повышается коррозионная стойкость, морозостойкость и прочность [2]. В Мордовии имеются большие запасы цеолитсодержащих пород (ЦСП). Дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства делают экономически целесообразным их использование в строительной индустрии [3].

Проблема повреждения строительных конструкций под воздействием агрессивных сред в настоящее время является весьма актуальной. Различные колонии микроорганизмов, поселяясь на поверхности бетона, не только негативно влияют на эстетику помещений или стеновых конструкций, но и способствуют разрушению бетона. Продуктами жизнедеятельности микроорганизмов, являются низкомолекулярные карбоновые кислоты, которые выделяются микроорганизмами в достаточно большом количестве. Они образуют на поверхности бетона кислую «пленку», рН которой зависит от природы кислоты и ее структуры. Взаимодействие карбоновых кислот с бетоном приводит к высвобождению из него ионов кальция, магния, железа и протеканию реакции комплексообразования на поверхности микротрещин бетона, которые постепенно расширяются и углубляются, что постепенно инициирует процесс разрушения поверхности бетона.

Цель настоящего исследования заключалась в комплексном изучении процессов разрушения вяжущего, содержащего в качестве активной минеральной добавки цеолитсодержащие породы. ЦСП Мордовского месторождения отличаются по химическому составу повышенным содержанием оксидов кальция и железа, а по физико-химическим свойствам – повышенным значением пористости. Они относятся к группе наполнителей с основными свойствами, электрический потенциал которых находится в пределах 4,8–5,2 эВ.

Цементные композиты, изготовленные на основе портландцемента М400 и наполненные ЦСП Атяшевского месторождения со степенью наполнения 10, 20 и 30%, дисперсностью 0,315, 0,63 и 1,25 мм. выдерживали в растворах винной, лимонной и щавелевой кислот концентрацией 0,5, 1,0 и 2,0%.

При взаимодействии агрессивной среды и конструкций из бетона и железобетона периодически меняется концентрация кислоты и показатель рН, поэтому установлен вид и характер кинетических зависимостей среды и водородного показателя. Кинетические кривые свидетельствуют, что при контакте цементного камня с винной и лимонной кислотами

происходит заметное снижение тартрат- и цитрат-ионов в течение первых 5–14 суток; в дальнейшем концентрация перечисленных ионов снижается до минимума.

Кинетические кривые рН для винной и лимонной кислот отличаются от кинетического кривого изменения рН щавелевой кислоты. Для винной и лимонной кислот на графиках зависимости рН – τ (сутки) наблюдается монотонное возрастание рН (от 2,5 до 6,5 и от 2,5 до 4,6 соответственно) реакционной смеси (переход в щелочную область). Это объясняется взаимодействием винной и лимонной кислот с цементным камнем и вымыванием из него в водный раствор ионов Ca^{2+} . В растворах с лимонной кислотой рН среды выше, чем в растворах с винной кислотой, что свидетельствует о большей ее активности.

В процессе экспериментальных исследований проводилось наблюдение за изменением окраски раствора и внешнего вида цементного камня. Растворы винной и лимонной кислот окрашивались в желто-зеленый цвет. Углубление окраски происходило по мере увеличения продолжительности контакта «цементный камень – винная кислота», «цементный камень – лимонная кислота» и с увеличением концентрации кислот. На поверхности кубиков в обоих случаях наблюдали появление окрашенной пленки, которая постепенно отслаивалась и переходила в осадок. Можно полагать, что лимонная кислота более активно действует на цементный камень и вымывает ионы Ca^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} . Винная кислота уступает по активности лимонной, но значение рН среды также повышается и переходит в щелочную область. Окрашивание растворов происходит за счет образования комплексных соединений Fe (III) с кислотами комплексообразователями.

При контакте наполненного цементного камня с щавелевой кислотой не наблюдается значительного снижения концентрации оксалат-ионов. В данном случае не происходило окрашивания растворов, образования пятен на бетоне, выпадения осадка, как с винной и лимонной кислотами; рН среды находится в пределах 1,1–1,7.

Щавелевая кислота отличается от вышерассмотренных кислот тем, что это более сильная кислота ($\text{pK}_{a1} = 1.25$), что свидетельствует о высокой степени ее диссоциации. При этом образуется большее количество ионов гидроксония, поэтому рН среды ниже, чем в системах с лимонной и винной кислотами. Возможно образование на поверхности бетона защитной «пленки» из соединений кислоты с ионами Ca^{2+} , вымываемыми из бетона, обладающими низкой растворимостью.

Подобные соединения образуются и с винной, и с лимонной кислотой, но, по-видимому, они менее устойчивы в растворах изученных равновесий. Защитная «пленка» из соединений щавелевой кислоты, вероятно, способствует сохранению низкого значения рН на

поверхности бетона, замедлению образования микротрещин, и, возможно, повышению гидроизоляции бетона.

Активная кислотность среды является важным фактором роста и развития грибов, вызывающих биокоррозию. Большинство грибов лучше развивается в слабокислых условиях (рН 5,0–6,0); очень кислая и очень щелочная среды токсичны для большинства грибов. Предельные значения рН, выше и ниже которых рост грибов прекращается, равны соответственно 1,0 и 11,0. В системе «наполненный цементный камень – щавелевая кислота», в пределах изученных концентраций, сохраняется низкое значение рН (1,1–1,7), что не способствует росту грибов.

Цементные композиты, наполненные цеолитсодержащими породами, испытывали на прочность; фильтрат анализировали на содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ . По результатам анализа можно сделать вывод, что в фильтрах содержатся в большом количестве ионы Ca^{2+} , а также ионы Fe^{3+} , Al^{3+} . Содержание указанных компонентов в фильтрах зависит от природы карбоновых кислот, их концентрации и степени наполнения композитов цеолитсодержащей породой. Чем больше содержание ЦСП, тем выше содержание Ca^{2+} в фильтрате. При этом содержание ионов Ca^{2+} выше содержания Mg^{2+} , что согласуется с элементным анализом ЦСП. В фильтрах винной кислоты содержание ионов Ca^{2+} выше, чем в лимонной кислоте. Наименьшее количество свободных ионов Ca^{2+} содержится в фильтрах щавелевой кислоты. Al^{3+} в большем количестве найден в фильтрах, где содержится 30% ЦСП в цементном камне, что также соответствует элементному составу ЦСП. При этом большая роль отводится состоянию ЦСП, размеру гранул. Размер гранул способствует адсорбции малорастворимого соединения CaC_2O_4 . Чем меньше размер гранул, тем больше поверхность ЦСП, тем выше адсорбция. Однако, при большом содержании наполнителя (30%), становятся заметными отрицательные стороны ЦСП, ее размокаемость в воде, выделение глинистой составляющей, что ведет к снижению адсорбции, и, как следствие, к снижению прочности бетона.

Методом растровой электронной микроскопии определен элементный состав осадка, который образовался на цементном камне. Результаты анализа свидетельствуют о том, что осадок в большей мере состоит из соединений кальция. При этом содержание CaO зависит от концентрации винной и лимонной кислот. Как правило, содержание CaO увеличивается с повышением степени наполнения ЦСП. Оксид магния обнаружен лишь в нескольких осадках. Осадки содержат также оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Метод гранулометрии позволил нам установить структуру осадков, которая зависит от состава композита, доли ЦСП в нем, а также концентрации кислоты, в которой выдерживался композит.

При сопоставлении массы образующего осадка с прочностью цементных композитов можно сказать, что прочность снижается по мере увеличения массы осадка, образовавшегося на поверхности композита и перешедшего в раствор. В системе «цементный композит – лимонная кислота» осадок состоит из кристаллов труднорастворимого цитрата кальция и имеет форму игл. Это оптимальная форма для кристалла, формирующегося и растущего в пористых телах и средах.

При сопоставлении экспериментальных данных после испытания на сжатие образцов, выдержанных в агрессивной среде, было выявлено, что более высокой прочностью обладают композиты, содержащие 20% наполнения ЦСП с крупностью 0,315 мм. после экспонирования в щавелевой кислоте (рис. 1). Прочность образцов составила 53 МПа. При выдерживании данных материалов в модельных растворах щавелевой кислоты не происходит выпадение осадка, а образуется защитная «пленка», не позволяющая материалу разрушаться. Низкую прочность показали все наполненные композиты, независимо от крупности и степени наполнения, выдержанные в растворах лимонной кислоты, с наибольшим объемом выпавшего осадка.

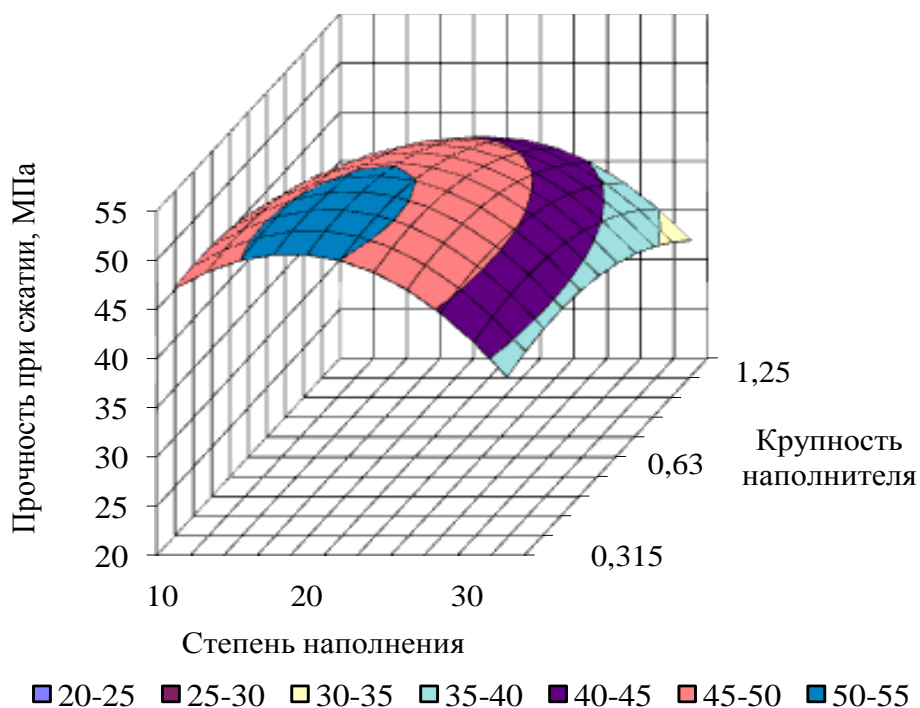


Рис. 1. Влияние степени и крупности наполнителя (цеолитсодержащие породы) на прочность цементных композитов, обработанных щавелевой кислотой

С повышением степени наполнения цементных композитов более чем на 20% и с увеличением крупности наполнителя происходит снижение предела прочности при сжатии для всех составов, выдержанных в карбоновых кислотах. Вероятно, с повышением содержания ЦСП в цементном вяжущем, увеличивается содержание глинистой составляющей, которая снижает адгезию компонентов в системе.

По результатам экспериментальных исследований можно сделать следующие выводы:

– цеолитсодержащие породы Атяшевского месторождения можно эффективно применять в качестве наполнителей для цементных бетонов, которые повышают их прочность и химическое сопротивление;

– на основе цеолитсодержащих пород можно создавать растворы и бетоны с избирательной адсорбционной способностью, штукатурные растворы и незапотевающие покрытия, регулирующие влажность и температуру в помещениях;

– содержание ЦСП при изготовлении бетона не должно превышать 10-20% от массы цемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Selyaev V. P., Neverov V. A., Kupriyashkina L. I., Osipov A. K., Udina O. A. Diatomite Middle Volga. Structure and Properties // Science, Technology and Higher Education: Materials of the II International Research and Practice Conference. – Westwood, Canada. – 2013. – Vol. II. – pp. 218-227.
2. Селяев В. П., Осипов А. К., Куприяшкина Л. И., Волкова С. Н., Епифанова Е. А. Оптимизация составов цементных композиций, наполненных цеолитами // Изв. вузов. Строительство. – 1999. – № 4. – С. 36-39.
3. Селяев В. П., Куприяшкина Л. И., Нугаева Г. Р., Козлов П. С. Изменение кинетики твердения наполненных цементных композитов // Изв. вузов. Строительство. – 2010. – № 6. – С. 14-18.