

УДК 691.54 : 678.046.3

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ПОВРЕЖДЕНИЯ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ РАСТВОРАМИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

А.А. Седова¹, В.М. Иванов², В.П. Селяев³, Р.А. Полянсков¹, А.К. Осипов¹,
Л.И. Куприяшкина³

(^{1,3}Национальный исследовательский Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарёва, кафедра аналитической химии, кафедра строительных конструкций; e-mail: polyanskov_aleks@mail.ru; ²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, кафедра аналитической химии)

Посредством статического контакта фаз изучено взаимодействие растворов некоторых карбоновых кислот с наполненным цементным композитом. Проанализированы повреждения материалов на основе цеолитсодержащих пород с цементным связующим при взаимодействии с агрессивными средами.

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

За последние годы строительная индустрия развивается быстрыми темпами. Особенно бурно расширяется производство различных видов 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. Перспективны направления исследований, связанные с разработкой составов бетонов, обеспечивающих снижение расхода цемента [1].

Широкое применение в производстве строительных материалов находят цеолитсодержащие породы, которые наряду с экономией цемента позволяют на 20–30% улучшить ряд свойств бетонов. Значительно повышается коррозионная стойкость, морозостойкость и прочность [2]. В Республике Мордовия имеются большие запасы цеолитсодержащих пород (ЦСП). Их дешевизна, высокие адсорбционные и ионообменные свойства делают экономически целесообразным использование их в строительной индустрии [3].

Задача настоящей работы – изучение методами аналитической химии процессов взаимодействия цементного камня, наполненного ЦСП, с растворами винной, лимонной и щавелевой кислот, моделирующих процессы биоповреждения бетонов. Проблема повреждения строительных материалов под воздействием агрессивных сред в настоящее время весьма актуальна. Так, колонии различных микроорганизмов, поселяясь на поверхности бетона, не только негативно влияют на эстетику помещений или стено-

вых конструкций, но и способствуют разрушению бетонов [4].

Характерными продуктами метаболизма (жизнедеятельности) микроорганизмов, поселяющихся на поверхности бетона, являются низкомолекулярные карбоновые кислоты, которые выделяются в достаточно большом количестве. Они образуют на поверхности бетона кислую «пленку», pH которой зависит от природы кислоты и ее структуры. Взаимодействие карбоновых кислот с бетоном приводит к высвобождению из него ионов кальция, магния, железа и протеканию реакций комплексообразования на поверхности микропор бетона, которые со временем расширяются и углубляются, что постепенно инициирует процесс разрушения структуры материала.

Цель настоящего исследования – изучение процессов, протекающих в системе цементный камень – модельный раствор карбоновой кислоты.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы, аппаратура. 0,5-, 1,0- и 2,0%-е растворы карбоновых (винной, лимонной и щавелевой) кислот готовили растворением в дистиллированной воде их навесок квалификации «ч.д.а.», предварительно просушенных при 150°C в течение 1 ч. Концентрацию карбоновых кислот определяли иодометрическим методом [5].

Исходные стандартные растворы солей Fe³⁺, Al³⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ готовили из ГСО, содержащих по 1 мг/мл соответствующих ионов. Растворы разбавляли в день проведения анализа деионизированной во-

дой и 0,1 М HNO_3 для работ на атомно-абсорбционном спектрофотометре [6].

Концентрации ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ и Na^+ в исследуемых растворах определяли методом ионной хроматографии на ионном анализаторе «Shimadzu PIA-1000» [7]. Концентрацию железа(III) и алюминия(III) определяли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Shimadzu AA-7000» [8]. Кислотность растворов контролировали потенциометрически с помощью рН-метра «Эксперт-рН» [9].

Прочность цементных композитов измеряли разрушающим методом. Элементный анализ осадков, выделенных из цементного камня в процессе выдержки в растворах винной и лимонной кислот, выполняли энергодисперсным рентгеновским методом. Структуру осадков изучали с помощью многофункционального растрового электронного микроскопа «Quanta 200i 3D FEI» [10].

Результаты и их обсуждение

Изготовленные на основе портландцемента М400 цементные композиты, наполненные ЦСП Атяшевского месторождения (Республика Мордовия) со степенью наполнения 10, 20 и 30%, дисперсностью 0,315; 0,63 и 1,25 мм выдерживали в 0,5-, 1,0- и 2,0%-х растворах винной, лимонной и щавелевой кислот, моделирующих процессы биоповреждения. Установлены вид и характер кинетических зависимостей $C_{\text{HA}} - t$ (сут) и $\text{pH} - t$ (сут).

Кинетические кривые $C_{\text{HA}} - t$ (сут) свидетельствуют о том, что при контакте цементного камня с винной и лимонной кислотами заметно снижается концентрация тартрат- и цитрат-ионов в течение 5–14 сут и в дальнейшем концентрация перечисленных ионов снижается до минимума. Результаты анализа представлены на рис. 1 (а, б).

Кинетические кривые $C_{\text{HA}} - t$ (сут.) для щавелевой кислоты такой же концентрации сильно отличаются от кривых с винной и лимонной кислотами. Наблюдается лишь незначительное снижение концентрации оксалат-ионов при контакте «цементный камень – щавелевая кислота» в течение 8 сут. Результаты анализа представлены на рис. 1 (в).

Кинетические кривые $\text{pH} - t$ (сут.) для винной и лимонной кислот отличаются от аналогичных кинетических кривых для щавелевой кислоты. Для винной и лимонной кислот на графиках зависимости $\text{pH} - t$ (сут) (рис. 2) наблюдается монотонное возрастание pH реакционной смеси (снижение кислотности контактирующего раствора). Это объяс-

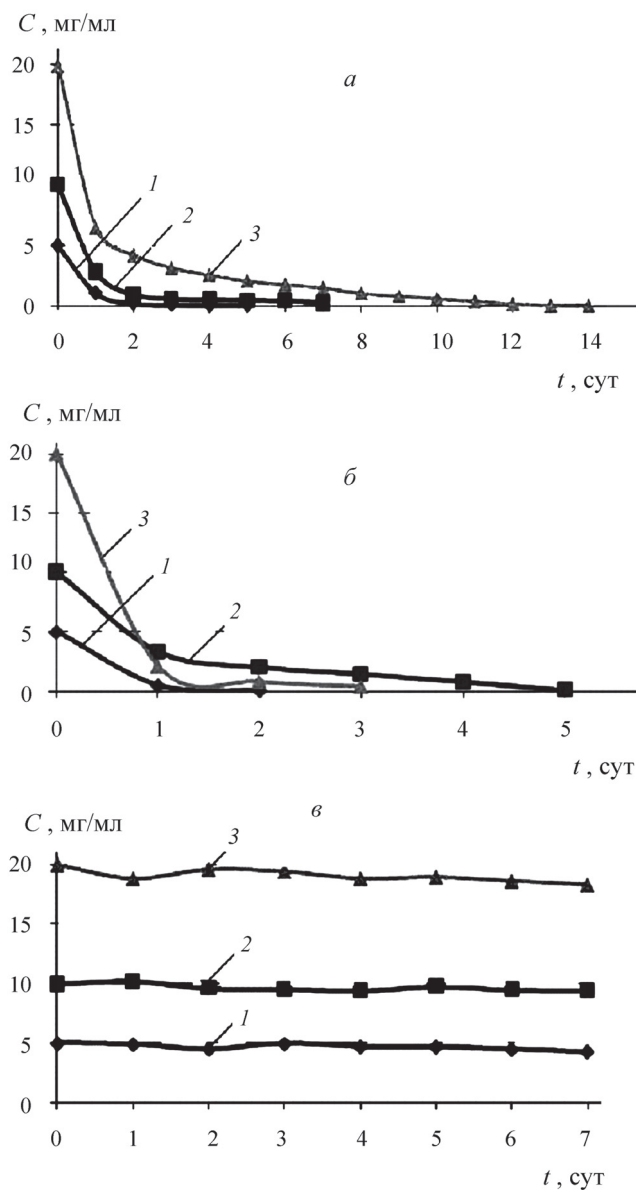


Рис. 1. Изменение концентрации винной (а), лимонной (б) и щавелевой (в) кислот (исходные концентрации, %: 1 – 0,5; 2 – 1,0; 3 – 2,0) от времени контакта с цементным камнем, наполненным ЦСП (10% наполнения, размер гранул ЦСП 0,315 мм)

няется взаимодействием винной и лимонной кислот с цементным камнем и вымыванием из него в водный раствор ионов Ca^{2+} . В лимоннокислых растворах pH среды выше, чем в виннокислых, что свидетельствует о ее большей активности.

Во время проведения эксперимента мы наблюдали за окраской раствора и внешним видом цементного камня. Растворы винной и лимонной кислот окрашивались в желто-зеленый цвет. Углубление окраски происходило по мере увеличения продолжительности

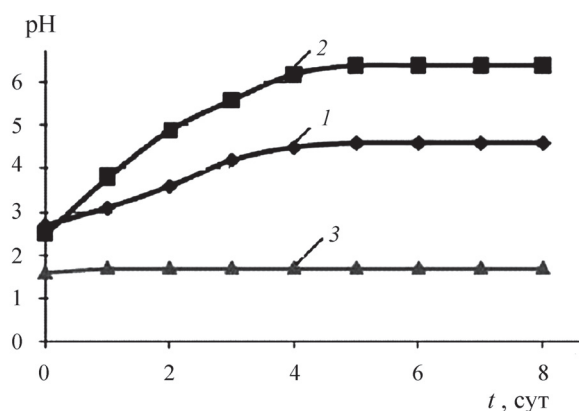


Рис. 2. Динамика изменения pH среды в течение 8 сут при выдерживании цементного камня, наполненного ЦСП в 0,5%-х растворах винной (1), лимонной (2) и щавелевой (3) кислот; степень наполнения цементного камня ЦСП 30%, размер гранул 0,315 мм

сти контакта «цементный камень – винная кислота», «цементный камень – лимонная кислота» и с увеличением концентрации кислот. На поверхности кубиков цементного камня в обоих случаях появлялась окрашенная пленка, 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 pH среды также значительно повышается. Окрашивание растворов происходит за счет образования комплексных соединений Fe(III) с комплексобразующими кислотами.

При контакте цементного камня с щавелевой кислотой не наблюдается значительного снижения концентрации оксалат-ионов. Не наблюдалось и окрашивания растворов, не замечено образования пятен на кубиках бетона, не образовывались осадки, как в случае с винной и лимонной кислотами. Кислотность среды менялась незначительно и находилась в пределах pH 1,5–1,8.

Щавелевая кислота отличается от других рассмотренных кислот по силе ($pK_{a1} = 1,25$), что свидетельствует о высокой степени ее диссоциации. При этом образуется больше ионов гидроксония, поэтому pH среды ниже, чем в лимонно- и виннокислых растворах. С другой стороны, малая растворимость оксалата кальция, видимо, способствует образованию на поверхности бетона защитной «пленки» указанного соединения, образованного при взаимодействии щавелевой кислоты с ионами Ca^{2+} , вымываемыми из бетона.

Подобные соединения образуются и с винной, и с лимонной кислотами, но они более растворимы. По-

вышение растворимости происходит за счет образования комплексных соединений кальция с тартрат- ($\beta = 62,89$) и цитрат- ($\beta = 1481$) ионами [11]. Оксалат-ионы проявляют гораздо меньшую способность к образованию растворимых комплексов с ионами Ca^{2+} при низком произведении растворимости [11, с. 253]: $K_s(\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 2 \cdot 10^{-9}$.

Защитная «пленка» из соединений щавелевой кислоты, вероятно, способствует сохранению низкого значения pH на поверхности бетона, а также замедлению образования микротрещин и, возможно, повышению гидроизоляции бетона.

Активная кислотность среды является важным фактором роста и развития микроорганизмов, вызывающих биокоррозию. Большинство из них лучше развиваются в слабокислых средах (pH 5,0–6,0). Очень кислая и щелочная среды токсичны для большинства микроорганизмов. Предельные значения pH, выше и ниже которых рост колоний микроорганизмов прекращается, равны соответственно 11,0 и 1,0. В системе цементный камень – щавелевая кислота в пределах изученных концентраций сохраняется низкое значение pH (1,5–1,8). Это препятствует развитию микроорганизмов.

Через 5–14 сут цементные камни отделяли от модельных растворов, высушивали на воздухе, затем в сушильном шкафу при 60–90°C. Цементные композиты испытывали на прочность, в фильтрате определяли содержание ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ методом ионной хроматографии. Содержание Fe^{3+} , Al^{3+} определяли атомно-абсорбционным методом. Осадок, выделенный из фильтрата, сушили и исследовали на многофункциональном растровом электронном микроскопе с интегрированной системой фокусированного ионного пучка.

Результаты анализа фильтрата представлены в табл. 1. Можно сделать вывод, что в фильтратах содержатся в большом количестве ионы Ca^{2+} , а также ионы Fe^{3+} и Al^{3+} . Содержание указанных компонентов в фильтратах зависит от природы карбоновых кислот, их концентрации и степени наполнения композитов цеолитсодержащей породой. Чем больше наполнение композита ЦСП, тем выше содержание Ca^{2+} в фильтрате. При этом содержание Ca^{2+} выше содержания Mg^{2+} , что согласуется с элементным анализом ЦСП. В фильтратах винной кислоты содержание ионов Ca^{2+} выше, чем в присутствии лимонной кислоты. Наименьшее количество свободных ионов Ca^{2+} содержится в фильтратах растворов щавелевой кислоты; Al^{3+} в большем количестве найден в фильтратах, где в цементном камне содержится 30% ЦСП, что соответ-

Таблица 1

Результаты анализа фильтрата (мг/л) после выдерживания (5 сут) цементного камня с наполнителем (размер частиц ЦСП 0,315 мм) в растворах щавелевой, винной и лимонной кислот (НА) ($n = 3$, $t_{pf} = 4,3$, $p = 0,95$)

$\omega_{НА}$, %	ω (ЦСП в бетоне), %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
Растворы лимонной кислоты					
0,5	10	136,860 ± 0,004	14,771 ± 0,002	6,84 ± 0,11	73,1 ± 0,1
	30	179,35 ± 0,02	24,465 ± 0,001	7,40 ± 0,12	115,1 ± 0,1
1,0	10	114,99 ± 0,01	13,610 ± 0,004	14,37 ± 0,09	177,2 ± 0,1
	30	120,84 ± 0,01	11,20 ± 0,01	15,25 ± 0,12	190,4 ± 0,1
2,0	10	136,86 ± 0,02	14,77 ± 0,02	38,77 ± 0,10	802,7 ± 0,1
	30	333,873 ± 0,008	24,86 ± 0,01	42,09 ± 0,08	963,7 ± 0,1
Растворы винной кислоты					
0,5	10	97,80 ± 0,07	5,322 ± 0,003	1,070 ± 0,001	2,73 ± 0,06
	30	115,452 ± 0,004	7,528 ± 0,007	1,195 ± 0,004	4,403 ± 0,002
1,0	10	276,431 ± 0,006	13,08 ± 0,07	2,859 ± 0,003	–
	30	417,178 ± 0,005	17,391 ± 0,002	2,68 ± 0,03	92,820 ± 0,044
2,0	10	259,793 ± 0,005	21,12 ± 0,01	7,04 ± 0,01	–
	30	417,178 ± 0,001	17,931 ± 0,001	6,99 ± 0,10	125,75 ± 0,003
Растворы щавелевой кислоты					
0,5	10	72,910 ± 0,004	2,754 ± 0,007	1,19 ± 0,01	53,836 ± 0,007
	30	18,57 ± 0,01	–	1,118 ± 0,004	204,060 ± 0,002
1,0	10	28,32 ± 0,02	–	1,39 ± 0,01	92,84 ± 0,01
	30	29,081 ± 0,005	–	1,18 ± 0,03	366,707 ± 0,004
2,0	10	0,253 ± 0,005	–	1,26 ± 0,01	142,18 ± 0,02
	30	0,589 ± 0,004	–	1,247 ± 0,006	358,78 ± 0,02

ствует элементному составу ЦСП. При этом большая роль отводится состоянию ЦСП, размеру гранул. Размер гранул влияет на адсорбцию малорастворимого соединения CaC₂O₄. Чем меньше размер гранул, тем больше поверхность ЦСП и тем выше адсорбция. Однако при большом содержании наполнителя (30%) становится более выраженным его отрицательное влияние на бетон – происходят уменьшение водостойкости и выделение глинистой составляющей, что вызывает снижение адсорбции, а следовательно, снижение прочности бетона.

Методом растровой электронной микроскопии определен элементный состав осадка на цементном камне в системах цементный камень – винная кислота и цементный камень – лимонная кислота. Результа-

ты анализа (табл. 2) 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 также увеличивается с повышением степени наполнения ЦСП до 30% от массы цементного камня. Оксид магния обнаружен лишь в нескольких осадках и в сравнительно небольших количествах. Осадки содержат также Al₂O₃, Fe₂O₃ и SiO₂. Метод микрокристаллографии позволил установить структуру осадков, которая зависит от состава композита, доли ЦСП в нем и концентрации кислоты, в которой выдерживался композит. На рис. 3 представлена структура осадка, выделенного из цементных композитов, выдержанных в 0,5%-й лимонной кислоте.

Таблица 2

Результаты анализа осадка (на содержание оксидов, %), полученного после выдерживания (8 сут) цементного камня с наполнителем (размер частиц ЦСП 0.315 мм) в растворах винной и лимонной кислот (НА) по данным энергодисперсионного рентгеновского микроанализа

$\omega_{\text{НА}}, \%$	$\omega(\text{ЦСП в бетоне}), \%$	CaO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	MgO
Осадки после контакта с растворами винной кислоты							
0,5	10	66,91	0,55	3,11	1,31	0,62	–
	30	28,74	0,36	1,03	0,43	–	–
1,0	30	34,10	1,17	1,76	2,16	0,08	0,20
2,0	10	21,56	1,28	0,84	1,49	0,34	–
	30	27,99	0,45	1,21	1,18	–	–
Осадки после контакта с растворами лимонной кислоты							
0,5	10	23,48	0,43	0,13	2,40	0,16	–
	30	29,85	0,40	0,19	1,89	0,10	0,12
2,0	10	24,49	0,49	0,29	4,78	0,14	–
	30	26,57	0,38	0,21	4,01	0,18	–

Как видно из рис.3, осадок состоит из кристаллов малорастворимого цитрата кальция и имеет форму игл. Это оптимальная форма для кристалла, формирующегося и растущего в пористых телах и средах. Поэтому рост кристаллов такого типа в порах цементного композита создает напряжения во внутренней структуре и является причиной разрушения цементного камня.

После выдерживания образцов (кубиков) цементных композитов в 0,5-, 1,0- и 2,0%-х растворах щавелевой, винной и лимонной кислот и последующего высушивания проводили испытания их на прочность разрушающим методом. Результаты в зависимости от природы контактирующего раствора, массовой доли кислоты (НА) в нем, степени наполнения цементных композитов ЦСП и размера частиц ЦСП представлены в табл. 3.

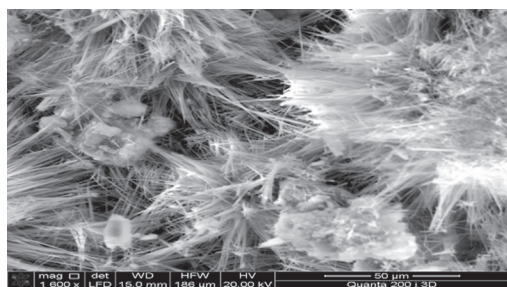


Рис. 3. Структура осадка, полученная на растровом электронном микроскопе при увеличении $\times 1600$

Из табл. 3 видно, что более высокой прочностью обладают композиты, выдержанные в модельных растворах щавелевой кислоты, а самой низкой – выдержанные в растворах лимонной кислоты. При анализе данных табл. 3 следует также отметить, что цементные композиты, наполненные ЦСП на 10% с размером гранул наполнителя 0,315 и 0,63 мм, обладают большей прочностью. С повышением степени наполнения композитов ЦСП до 30% прочность их заметно снижается независимо от природы контактирующего раствора. Это связано, вероятно, со снижением адгезии компонентов в системе при повышении количества глинистых примесей, которые присутствуют в составе ЦСП. При высоком содержании (30%) ЦСП в композите отмечалось также резкое увеличение количества осадка в фильтрате после выдерживания образцов в растворах винной и лимонной кислот, что свидетельствует о возрастании процессов разрушения цементного камня. Таким образом, содержание ЦСП при изготовлении бетона не должно превышать 10–20% от массы сухой цементной смеси.

Экспериментальные данные показывают, что структура композита для улучшения свойств получаемых из него материалов должна быть как можно более однородной. На рис. 4 показано изображение цементного композита, не подверженного воздействию растворов карбоновых кислот. Изображение получено на многофункциональном растровом

Т а б л и ц а 3

Прочность цементных композитов, наполненных ЦСП, после выдерживания в растворах карбоновых кислот

$\omega_{\text{HA}}, \%$	$\omega(\text{ЦСП в бетоне}), \%$	Размер частиц ЦСП, мм	Прочность, МПа
после контакта с растворами щавелевой кислоты			
0,5	10	0,63	51,33
	20	0,63	50,44
	30	0,315	50,40
1,0	10	0,63	52,68
	20	0,63	50,85
2,0	10	0,63	51,95
	10	0,315	49,67
после контакта с растворами винной кислоты			
0,5	10	0,63	50,42
	10	0,315	48,83
1,0	10	0,63	47,28
	10	0,315	49,43
2,0	10	1,25	37,92
	10	0,63	39,62
после контакта с растворами лимонной кислоты			
0,5	10	0,63	43,16
	10	0,315	43,08
1,0	10	0,63	44,58
	10	0,315	44,76
	20	0,63	41,92
2,0	10	0,63	39,55
	10	0,315	45,80
	30	0,63	40,06

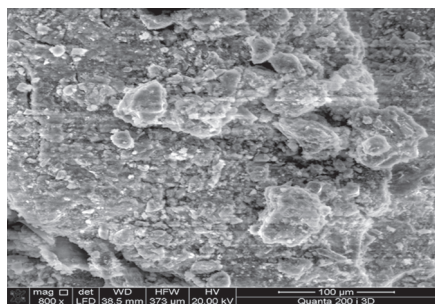


Рис. 4. Микроструктура цементного камня, не подверженного действию растворов карбоновых кислот (увеличение $\times 800$)

электронном микроскопе (при увеличении $\times 800$) с интегрированной системой фокусированного ионного пучка «Quanta 200i 3D FEI».

Из рис. 4. видно, что структура этого материала изначально довольно неоднородна. При выдержке такого композита в исследуемых агрессивных средах происходит зарождение кристаллов именно на элементах неоднородностей, что в дальнейшем создает внутренние напряжения и приводит к повреждению структуры бетонов.

Таким образом, по результатам исследования нами показано, что при контакте цементных композитов с растворами карбоновых кислот происходит выше-

лачивание соединений кальция из цементного камня, что приводит к изменению pH контактирующих растворов. Увеличение pH наблюдается более всего в случае контакта с растворами лимонной кислоты, менее всего – с растворами щавелевой кислоты. Установлено, что и в растворах после контакта с цементным камнем, и в осадках, кристаллизующихся из этих растворов, в большом количестве содержатся соеди-

нения кальция и в меньшей мере соединения железа, алюминия и магния. Обосновать процессы, протекающие в системах цементный камень – модельный раствор карбоновой кислоты, помогли современные методы анализа – ионная хроматография, атомно-абсорбционная спектроскопия, энергодисперсионный рентгеновский микроанализ, микрокристаллоскопические исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Selyaev V.P., Neverov V.A., Kupriyashkina L.I., Osipov A.K., Udina O.A. // Science, Technology and Higher Education. April 17, 2013. Vol. II. Westwood, Canada.
2. Селяев В.П., Осипов А.К., Куприяшкина Л.И., Волкова С.Н., Епифанова Н.А. // Изв. вузов. Строительство. 1999. № 4. С. 36.
3. Селяев В.П., Куприяшкина Л.И., Нугаева Г.Р., Козлов П.С. // Изв. вузов. Строительство. 2010. № 6. С. 14.
4. Строганов В.Ф., Сагадеев Е.В., Потапова М.И. // Изв. КГАСУ. Строительные материалы и изделия. № 4 (18). Казань, 2011. С. 274.
5. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1984. 399 с.
6. Методика количественного химического анализа. Определение металлов в питьевой, минеральной, природной, сточной воде и в атмосферных осадках атомно-абсорбционным методом. ГОСТМ-03-505-119-03, 2003.
7. Руководство пользователя персональным ионным анализатором «Shimadzu PIA-1000».
8. Инструкция пользователя атомно-абсорбционным спектрометром «Shimadzu AA-7000».
9. Методика выполнения измерений pH в водах потенциометрическим методом. ПНДФ 14,1:2:3:4.121-97.
10. Руководство пользователя к растровому электронному микроскопу «Quanta 200i 3D FEI».
11. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л., 1978. 392 с.

Поступила в редакцию 15.04.14

STUDY OF THE PROCESS OF DAMAGE CEMENT MATRIX SOLUTION OF THE CARBOXYLIC ACIDS

A.A. Sedova, V.M. Ivanov, V.P. Selyaev, R.A. Polyanskov, A.K. Osipov, L.I. Kupriyashkina

(National Research Mordovia State University NP Ogaryova; (Division of Analytical Chemistry))

The paper studied the interaction of some carboxylic acids with a full cement bond; analyzed damage building materials mineral binders in contact with aggressive media.

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

Сведения об авторах: *Седова Анна Алексеевна* – доцент кафедры аналитической химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, канд. хим. наук; *Иванов Вадим Михайлович* – проф. кафедры аналитической химии Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук (sandro@analyt.chem.msu.ru); *Селяев Владимир Павлович* – проф. кафедры строительных конструкций Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, докт. техн. наук, академик РААСН; *Полянсков Роман Александрович* – доцент кафедры аналитической химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, канд. хим. наук (polyanskov_aleks@mail.ru); *Осипов Анатолий Константинович* – доцент кафедры аналитической химии Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, канд. хим. наук; *Куприяшкина Людмила Ивановна* – проф. кафедры строительных конструкций Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева, канд. техн. наук.