

**КУПРИЯШКИНА Л. И., ЛАЗАРЕВ А. Л.,
СЕДОВА А. А., МЕЩЕРЯКОВ А. Е., ЦЫГАНОВ Р. Н., НУРЛЫБАЕВ Р. Е.**

**ВЛИЯНИЕ ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ
НА НАПОЛНЕННЫЕ ЦЕМЕНТНЫЕ КОМПОЗИТЫ**

Аннотация. Изучено влияние карбоновой кислоты на цементные композиты, наполненные цеолитсодержащими породами. Методом растровой электронной микроскопии определен элементный состав осадка. Дан анализ фильтрата после выдерживания образцов цементного камня в лимонной кислоте. Рассмотрено изменение pH-среды в модельных растворах.

Ключевые слова: цементный композит, наполнитель, цеолитсодержащие породы, модельный раствор, карбоновые кислоты, лимонная кислота, биоповреждение, фильтрат, структура осадка.

**KUPRYASHKINA L. I., LAZAREV A. L., SEDOVA A. A.,
MESHCHERYAKOV A. E., TSYGANOV R. N., NURLYBAEV R. E.
THE EFFECT OF CITRIC ACID ON FILLED CEMENT COMPOSITES**

Abstract. The effect of the carboxylic acid on cement composites filled with zeolite-containing rocks was studied. The elemental composition of the sediment was determined by scanning electron microscopy. The analysis of the filtrate after holding the samples of cement stone in citric acid is given. The change in the pH medium in model solutions is considered.

Keywords: cement composite, filler, zeolite-containing rocks, model solution, carboxylic acids, citric acid, biodeterioration, filtrate, sediment structure.

В процессе эксплуатации бетонные и железобетонные конструкции подвергаются воздействию агрессивных сред. Технические характеристики сооружений снижаются в большинстве случаев уже через 6-10 лет, если не проводить ремонтно-оздоровительные работы. В поверхностном слое бетона под воздействием жидких сред развиваются необратимые деструктивные процессы, которые приводят к образованию микротрещин, уменьшению плотности, водонепроницаемости и снижению прочности. Процессы деградации материала возрастают с интенсивным нарастанием коррозионных процессов [1].

В целом, неуправляемая деградация бетона и конструкций, подверженных неблагоприятным воздействиям, приводит к снижению долговечности сооружений и преждевременному старению [2; 3].

Проблема повреждения строительных конструкций в результате воздействия минеральных или органических кислот в настоящее время является актуальной. Различные

микроорганизмы, поселяясь на поверхности бетона (что визуально наблюдается в виде появления наростов и обширных пятен различных цветов), негативно влияют на эстетику помещений. Химические реакции между цементным камнем и продуктами жизнедеятельности микроорганизмов приводят к нарушению сцепления составляющих компонентов этих материалов и способствуют разрушению бетона.

Продуктами метаболизма (жизнедеятельности) микроорганизмов, поселяющихся на поверхности бетона, являются низкомолекулярные карбоновые кислоты. Эти кислоты выделяются микроорганизмами в достаточно большом количестве и на внешней поверхности бетона образуется агрессивная кислотная «пленка» с достаточно низким значением pH-среды. Взаимодействие карбоновых кислот с бетоном приводит к высвобождению из него ионов кальция, магния, железа и протеканию реакции комплексообразования на поверхности бетона, что обуславливает появление микротрещин, которые постепенно расширяются и углубляются [4]. Процесс биоповреждения инициирует процесс деградации поверхности бетона и, соответственно, разрушение строительных конструкций.

Для исследования в качестве органической кислоты была выбрана лимонная кислота $C_6H_8O_7$ – белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде и этиловом спирте. Слабая трехосновная кислота ($pK_{a1} = 3,10$; $pK_{a2} = 4,76$; $pK_{a3} = 6,40$) проявляет общие для всех карбоновых кислот свойства. Для создания модельной слабоагрессивной среды использовали растворы кислоты концентрацией: 0,5; 1,0 и 2,0 %. Цементные композиционные материалы, наполненные цеолитсодержащими породами (ЦСП) (степень наполнения составляла: 10; 20; 30 % от массы цемента; крупности наполнителя – 0,315; 0,630; 1,250 мм), выдерживали в растворах кислоты заданной концентрации, моделирующих продукты метаболизма микроорганизмов. Периодически осуществлялись измерения концентрации цитрат-ионов и pH-среды.

Анализ экспериментальных данных (см. рис.1) показал, что при контакте 0,5 %-ной лимонной кислоты с цементным камнем наблюдается быстрое снижение концентрации до минимума уже через 2-е суток, в 1%-ных растворах – через 5 суток, в 2%-ных – через 3 суток. Вероятно, быстрое снижение концентрации цитрат-ионов в растворах связано с их большой активностью и реакционной способностью по отношению к ионам Fe^{3+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , вымываемыми из цементного камня за счет образования устойчивых комплексных соединений. Следует отметить, что ход кинетических кривых зависимости « $C_{C_6H_8O_7} - \tau$, сутки» не зависит от степени наполнения цементного камня цеолитсодержащей породой и размера гранул наполнителя.

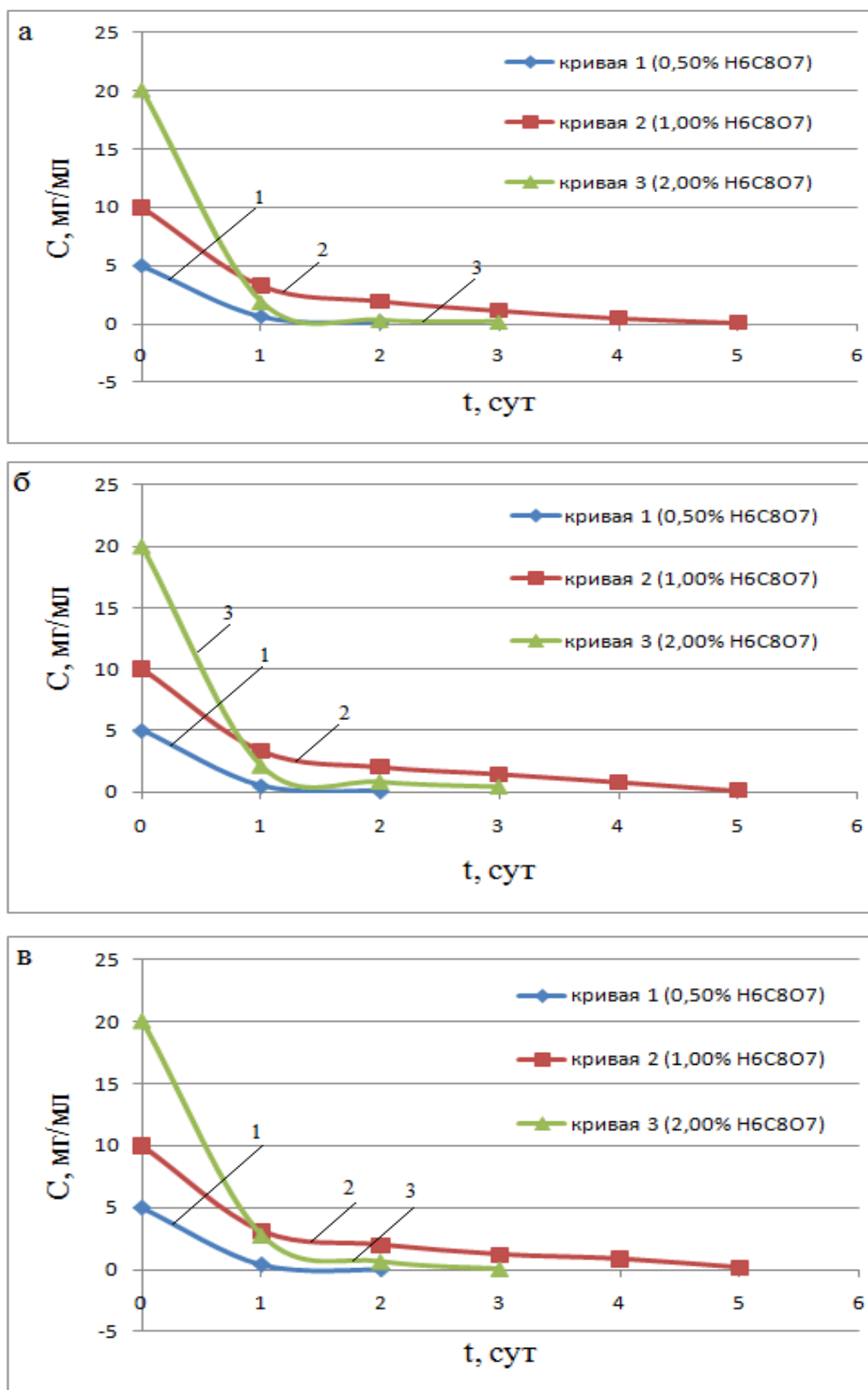


Рис. 1. Изменение концентрации лимонной кислоты от времени контакта с цементным камнем, наполненным ЦСП, %: а) 10; б) 20; в) 30.

В ходе эксперимента наблюдается монотонное возрастание рН реакционной смеси (переход в щелочную область) (см. рис. 2). Это, вероятно, объясняется взаимодействием лимонной кислоты с цементным камнем и вымыванием из него в водный раствор ионов Ca^{2+} , Mg^{2+} .

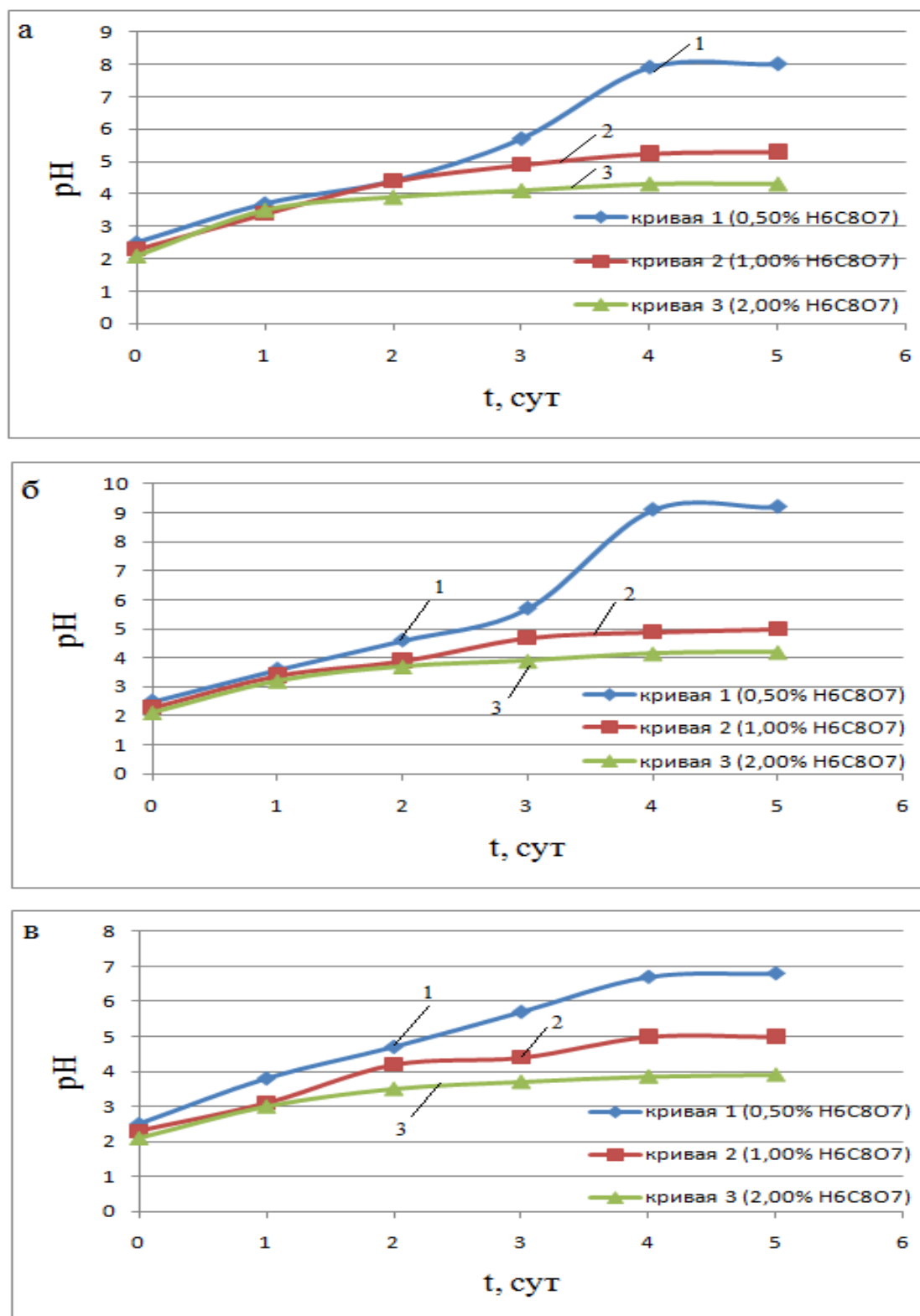


Рис. 2. Динамика изменения рН-среды при выдерживании цементного камня в растворах лимонной кислоты различной концентрации. Содержание ЦСП в цементном камне: %: а) 10; б) 20; в) 30.

Результаты анализа фильтрата методом ионной хроматографии являются подтверждением выше сказанного (табл. 1).

Таблица 1

**Результаты анализа фильтрата после выдерживания
цементного камня в растворе лимонной кислоты**

ω, %	ЦСП, %	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺	Al ³⁺
0,5	10	136,86 ± 0,004	14,771 ± 0,002	6,8377 ± 0,114	73,1050 ± 0,109
	20	179,354 ± 0,024	24,465 ± 0,001	7,3988 ± 0,117	115,0555 ± 0,099
1	10	114,988 ± 0,011	13,610 ± 0,004	14,3660 ± 0,094	177,2140 ± 0,120
	30	120,840 ± 0,013	11,199 ± 0,012	15,2523 ± 0,116	190,3612 ± 0,117
2	10	136,860 ± 0,020	14,771 ± 0,017	38,7745 ± 0,097	802,6900 ± 0,116
	30	333,873 ± 0,008	24,857 ± 0,011	42,0946 ± 0,083	963,7358 ± 0,114

При этом следует заметить, что содержание кальция в фильтрате зависит от степени содержания ЦСП в цементном камне – чем больше доля ЦСП, тем выше содержание Ca²⁺ в фильтрате. Содержание ионов Ca²⁺ выше содержания ионов Mg²⁺. Результаты анализа фильтрата на содержание Fe³⁺ и Al³⁺ свидетельствуют о большем содержании Al³⁺ в фильтрате, чем Fe³⁺, что согласуется с элементным составом ЦСП.

При наблюдении за окраской раствора и внешним видом цементного камня было зафиксировано, что раствор-фильтрат окрашивается в желто-зеленый цвет. Углубление окраски наблюдается по мере увеличения продолжительности контакта «цементный камень – лимонная кислота» и с увеличением концентрации кислоты. На поверхности образцов появляется окрашенная пленка, которая постепенно переходит в осадок. После отделения фильтрата от образовавшегося осадка был проведен анализ на содержание ионов Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺, Na⁺ методом ионной хроматографии. Содержание ионов Fe³⁺, Al³⁺ определялось атомно-абсорбционным методом. Осадок, выделенный из фильтрата, сушили и исследовали методом растровой электронной микроскопии.

Из анализа таблицы 1, где представлены результаты анализа осадка, полученного после выдержки цементного камня в растворах лимонной кислоты различной концентрации, методом растровой электронной микроскопии можно сделать вывод, что осадок в большей мере состоит из соединений Ca.

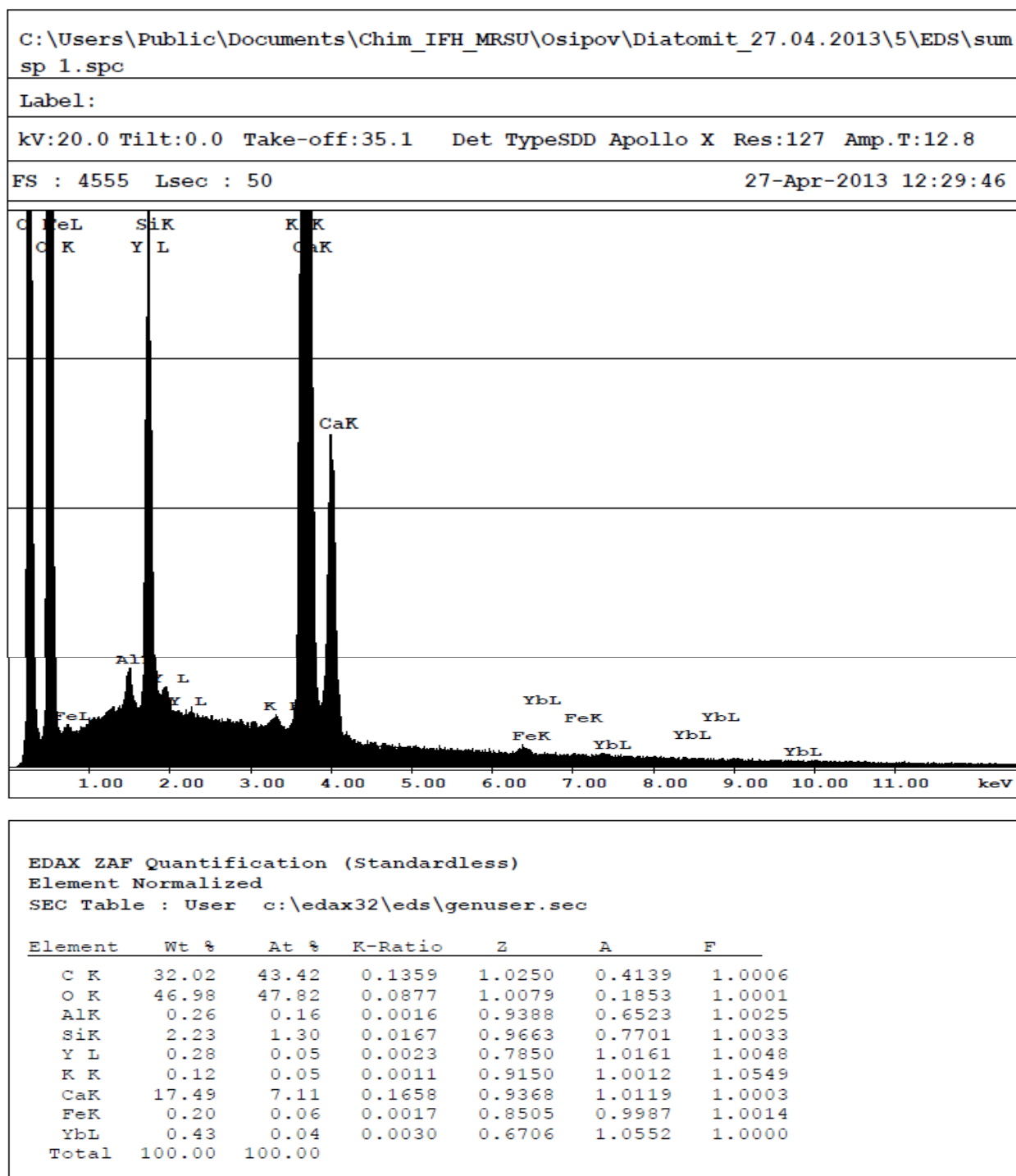


Рис. 3. Анализ структуры осадка, полученного после выдержки композита в 2,0% лимонной кислоте.

Методом растровой электронной микроскопии был определен элементный состав осадка, который образовался на цементном камне в системе «цементный камень – лимонная кислота» (см. рис. 3). Результаты анализа свидетельствуют, что осадок в большей мере состоит из соединений кальция. При этом содержание CaO зависит от концентрации лимонной кислоты. Как правило, содержание CaO увеличивается с повышением степени наполнения ЦСП до 30% от массы цемента. Оксид магния обнаружен лишь в нескольких осадках. Осадки содержат также оксиды Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SiO_2 .

Метод гранулометрии позволил установить структуру осадка. Структура осадка после выдерживания в 0,5 %-ной лимонной кислоте представлена на рисунке 4, из которого видно, что в осадке содержатся кристаллы в виде игл (а). При увеличении степени наполнения до 30% наблюдается повышение плотности осадка (б).

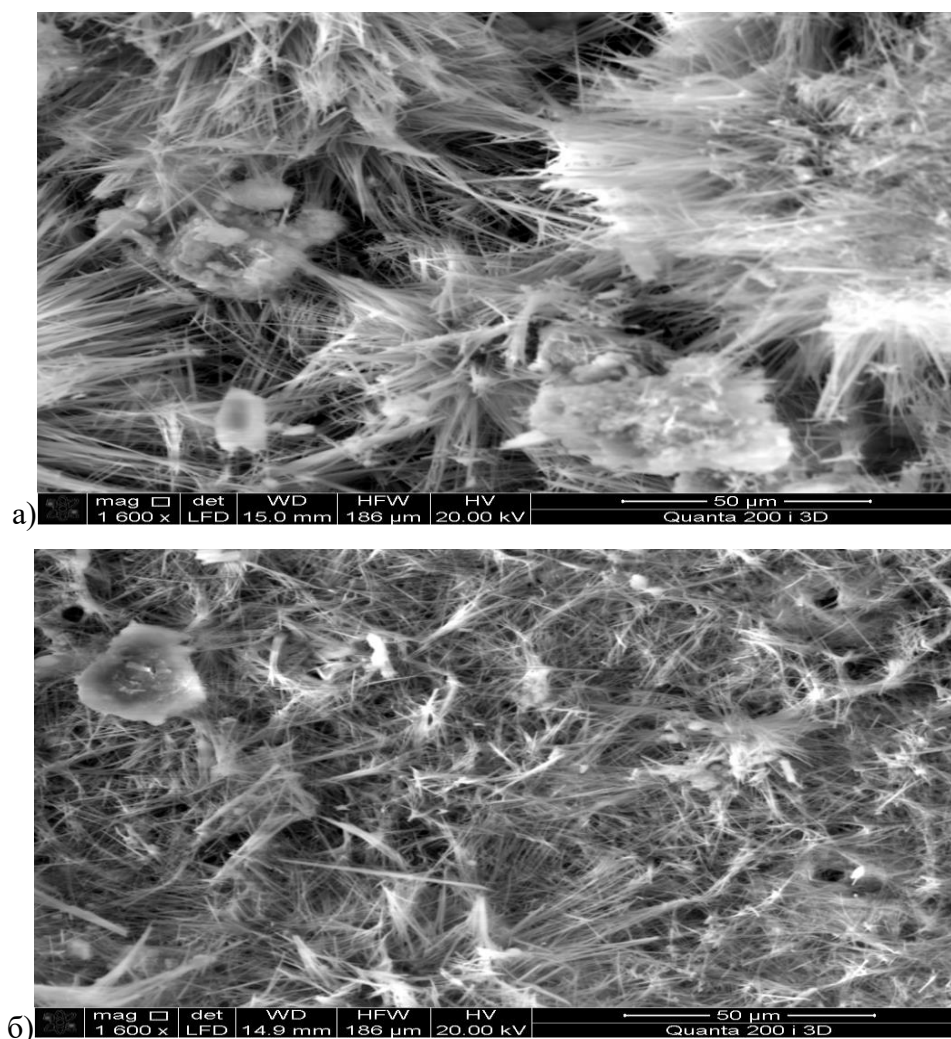


Рис. 4. Структура осадка цементного камня, наполненного ЦСП:
а) 10 %, б) 30 %, полученная на многофункциональном растровом электронном микроскопе с интегрированной системой фокусированного ионного пучка Quanta 200i 3D FEI при увеличении $\times 1600$.

В системе «цементный композит – лимонная кислота» осадок состоит из кристаллов труднорастворимого цитрата кальция, имеет форму игл. Это оптимальная форма для кристалла, формирующего и растущего в пористых телах и средах (см. рис. 4). Образование и кристаллизация малорастворимых продуктов в порах цементного камня создает внутреннее напряжение, которое приводит к повреждению структуры бетона и снижению его прочности. При сопоставлении прочности цементных композитов с массой образовавшего осадка можно сказать, что прочность снижается по мере увеличения массы осадка, образовавшего на поверхности композита и перешедшего в раствор.

Таким образом, увеличение массы осадка свидетельствует о повышении коррозии цементного камня. Деградацию железобетонных конструкций, вызванную проникновением органических кислот в цементные бетоны, можно замедлить путем введения цеолитсодержащих пород (не более 20%), увеличивая рН-показатель. Это замедляет процессы разрушения бетона и уменьшает корродируемость арматуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин В. М., Иванов А. М., Алексеев С. Н. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Гарынкина Е. Н., Куприяшкина Е. И., Куприяшкина Л. И., Седова А. А. Анализ осадка при взаимодействии наполненного цементного камня с солями магния [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2017. – №11. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/analiz-osadka-pri-vzaimodejstvii-napolnennogo-cementnogo-kamnya-s-solyami-magniya> (дата обращения 25.01.2020).
3. Седова А. А., Иванов В.М., Селяев В. П., Осипов А. К., Куприяшкина Л. И. Изучение процессов повреждения цементного камня растворами карбоновых кислот // Вестник Моск. ун-та. Сер.2, Химия. – 2014. – Т.55. – № 5. – С. 296-301.
4. Строганов В. Ф., Потапова Л. И. Комплексное исследование процессов биоповреждения минеральных строительных материалов // Известия КГАСУ. Строительные материалы и изделия. – 2011. – № 4 (18). – С. 274-280.