

**КУПРИЯШКИНА Л. И., СЕДОВА А. А.,
ГОЛЯЕВ Е. С., ДОЛГОВА В. А., КУПРИЯШКИНА Е. И.
ЗАЩИТА КОНСТРУКЦИЙ ЖЕЛЕЗОБЕТОННЫХ РЕЗЕРВУАРОВ
В УСЛОВИЯХ ХРАНЕНИЯ ВОДЫ**

Аннотация. Показана возможность использования цеолитсодержащих пород для покрытий конструкций железобетонных резервуаров. Проведен химический анализ вод Республики Мордовии. Получен результат осадка фильтра взаимодействия воды с цементными композитами, наполненными цеолитсодержащими породами.

Ключевые слова: резервуар, железобетон, агрессивная среда, цеолитсодержащие породы, сточные воды, очистные сооружения, покрытия, композиционный материал, условия эксплуатации.

**KUPRYASHKINA L. I., SEDOVA A. A.,
GALYAEV E. S., DOLGOVA V. A., KUPRYASHKINA E. I.
PROTECTION OF CONCRETE TANKS
UNDER THE CONDITIONS OF WATER STORAGE**

Abstract. The possibility of using zeolite rocks for coatings of concrete tanks is shown. Chemical analysis of waters of the Republic of Mordovia is carried out. The analysis of the filter sediment shows the results of interaction of water and cement composites filled with zeolite rocks.

Keywords: water tank, reinforced concrete, aggressive environment, zeolite rocks, waste water, sewage treatment plant, coating, composite material, operating conditions.

На современном этапе развития строительной отрасли проблема улучшения качества и долговечности покрытий с учетом экономии ресурсов является актуальной. Бетонные и железобетонные конструкции очистных сооружений находятся в жестких условиях воздействия агрессивных сред: водных стоков, грунтовых вод и газов. В этой связи на очистных сооружениях срок эксплуатации железобетонных конструкций не безграничен и требуется их периодический ремонт. Необходимость ремонта конструкций возникает при коррозионных процессах бетона и арматуры, когда нарушается защитный слой бетона. В этом случае изменяется геометрическая конфигурация конструкций, оголяется продольная и поперечная арматура, происходит возникновение сети трещин и выкрашивание бетона. Поэтому необходимо разработать качественные и долговечные покрытия, позволяющие увеличить срок эксплуатации сооружений.

Для разработки составов покрытий, используемых для увеличения срока службы конструкций очистных сооружений (рис. 1), был проведен химический анализ природных

(Ичалковский район и п. Николаевка) и сточных вод (г. Саранск). Исследуемую воду предварительно очищали от крупных примесей с помощью бумажного фильтра и проводили химический анализ состава (табл. 1).



Рис. 1. Резервуары (а) и отстойники (б) для хранения воды.

Исходные стандартные растворы ионов железа (III) и фосфат-ионов, содержащие 1 г/л соответствующих ионов, готовили согласно нормативным требованиям ГСО. Разбавление растворов осуществляли деионизированной водой в день проведения анализа. Концентрацию ионов K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- определяли методом ионной хроматографии на ионном анализаторе SHIMADZU PIA-1000. Концентрацию ионов Fe^{3+} и PO_4^{3-} измеряли спектрофотометрическим методом с помощью спектрофотометра UV-1800. Элементный анализ осадка, полученного из цементного камня в результате выдерживания его в природной и сточной воде в течение 7, 21, 56 суток, осуществляли рентгенофлуоресцентным методом на спектрометре ARL Perform`x 4200.

Таблица 1

Результаты химического анализа природной и сточной воды

Тип воды		Сточная вода, г. Саранск	Ичалковский район, с. Селище	п. Николаевка, г. Саранск
pH		7,04	7,25	6,92
Жесткость воды, моль-экв/л	общая	9,77	8,88	12,63
	карбонатная	8,90	4,93	8,17
	постоянная	0,87	3,95	4,47
Окисляемость, мгО ₂ /л		387,43	361,9	40,1
Электропроводность, мкСм/см		1186	863	1395
Агрессивная углекислота, мг/л		44,00	22,00	26,60

Из данных таблицы 1 можно заключить, что сточная и природная воды имеют среду, близкую к нейтральной (рН сточной воды равно 7,04, природной – 6,92 и 7,25). Изучаемые типы воды различаются по жесткости. Сверхжесткой является вода п. Николаевка. Общая жесткость равна 12,63 ммоль/л. При этом карбонатная жесткость составляет 8,17 ммоль/л, постоянная – 4,47 ммоль/л, вода сильно минерализованная. Общая жесткость воды очистных сооружений составляет 9,77 ммоль/л, т.е. вода обусловлена в основном карбонатами, вода сильноминерализованная. Природную воду Ичалковского района можно отнести к среднеминерализованной. Общая жесткость равна 8,88 ммоль/л, карбонатная и постоянная жесткость близки по своим значениям.

Исследуемые воды отличаются по окисляемости. Высоким потреблением O_2 отличается сточная вода (387,43 мг O_2 /л). Лишь немного по окисляемости уступает вода Ичалковского района с. Селище – 361,9 мг O_2 /л. Низкое значение окисляемости для воды п. Николаевка – 40,1 мг O_2 /л. Вероятно, сточная вода и вода Ичалковского района сильно загрязнены органическими веществами, нефтепродуктами и неорганическими восстановителями. Наиболее высокое содержание агрессивной углекислоты установлено в сточной воде – 44,00 мг/л, что наполовину ниже содержания агрессивной углекислоты в воде Ичалковского района и п. Николаевка. Наиболее высокое значение электропроводности установлено в воде п. Николаевка – 1395 мкСм/см, для сточной воды – 1186 мкСм/см и 863,9 мкСм/см для воды Ичалковского района. Известно, что электрическая проводимость растет с увеличением концентрации электролита, по электропроводности можем судить о качестве природных и сточных вод. Наиболее минерализованными из изученных вод является вода п. Николаевка и сточная вода.

Анализ вод на содержание катионов и анионов показал, что наиболее высокое содержание ионов Ca^{2+} найдено в воде п. Николаевка и с. Селище Ичалковского района, ионы Na^+ в большом количестве содержатся в сточной воде. Также в ней преобладают ионы Mg^{2+} и Fe^{3+} , увеличено содержание Cl^- , SO_4^{2-} ионов. Фторид-ионы содержатся в большой концентрации в сточной воде – 7,52 мг/л. Вода с. Селище Ичалковского района и п. Николаевка является питьевой, но содержание F^- -ионов превышает ПДК более, чем в 3 раза. Достаточно высокая концентрация фосфат-ионов определена в сточной воде.

Таким образом, по результатам химического анализа можно сделать вывод, что исследуемые воды проявляют агрессивность по отношению к бетону, вызывают коррозию арматуры, могут снижать прочность и морозостойкость (рис. 2).

Для проведения исследований влияния вод на разрабатываемые защитные покрытия железобетонных резервуаров были подготовлены образцы цементных композитов, в которых в качестве наполнителя использовались цеолитсодержащие породы (ЦСП) Атяшевского

месторождения республики Мордовия (10, 20 и 30%). Природные цеолиты – новый тип полезных ископаемых, использование которых в промышленном и сельском хозяйстве началось только в 60-х годах прошлого столетия. Пористая микроструктура и другие особенности строения цеолитов определяют их уникальные адсорбционные катионообменные и каталитические свойства, обуславливающие их применение в промышленности, позволяя использовать их в качестве сорбентов для очищения воды [1]. Одновременно добавка цеолитсодержащих пород к цементным составам не только активизирует процесс твердения, но и улучшает микроструктуру, что приводит к увеличению прочности, коррозионной стойкости и непроницаемости цементного камня [2].



Рис. 2. Воздействие агрессивной среды на железобетонные конструкции (разрушение бетона и коррозия арматуры).

Продуктами гидратации цемента, в первую очередь, являются гидросиликаты, трехкальциевый высокоосновной алит $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и двухкальциевый белит $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$. Содержание в цементе Ca_3S составляет 62,5 % и Ca_2S – 14-15 %. Выщелачивание гидроксида кальция из бетона приводит к потере прочности бетона. При потере бетоном 33% CaO наступает его разрушение. При больших скоростях течения воды выщелачивание зависит от скорости отвода CaO с поверхности бетона [3; 4]. Согласно полученным экспериментальным данным (табл. 2), введение цеолитсодержащих пород позволяет уменьшить вымывание Ca^{2+} и замедляет процессы разрушения защитного слоя.

Известно также присутствие в воде солей (ионов), не вступающих в реакцию с элементами цементного камня, но повышающих ионную силу раствора, что увеличивает выщелачивание CaO , т.е. способствует коррозии бетона. Поэтому уменьшение присутствия ионов Na^+ , K^+ , Cl^- , NO_3^- при введении ЦСП способствует замедлению процессов разрушения бетона.

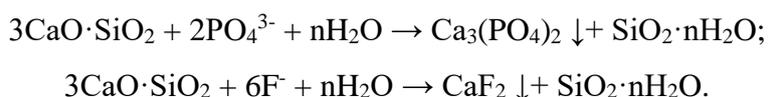
**Результаты анализа фильтра после выдерживания (56 суток)
цементного камня, наполненного ЦСП, в различных типах вод**

Вода	ЦСП, %	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Fe ³⁺
Очистные сооружения, г. Саранск	0	246,616	314,368	41,469	35,150	Следовые кол-ва
	10	325,440	384,612	38,654	14,706	Следовые кол-ва
	20	283,678	308,501	37,173	21,675	Следовые кол-ва
	30	286,967	324,569	39,812	13,734	Следовые кол-ва
п. Николаевка, г. Саранск	0	203,575	276,797	31,759	27,532	Следовые кол-ва
	10	169,754	241,006	27,918	24,581	Следовые кол-ва
	20	142,753	185,055	28,087	29,979	Следовые кол-ва
	30	135,830	149,382	28,614	30,256	Следовые кол-ва
Ичалковский район, с. Селище	0	189,710	289,153	32,685	21,711	Следовые кол-ва
	10	147,227	225,419	27,158	5,672	Следовые кол-ва
	20	125,692	193,604	26,156	3,941	Следовые кол-ва
	30	152,658	221,590	27,171	1,843	Следовые кол-ва

При введении ЦСП в состав цементных покрытий для очистных сооружений концентрация фторид-ионов в воде повышается, что, вероятно, связано с понижением концентрации СаО в цементном камне, а значит, меньше образуется Са(ОН)₂ за счет гидратации цемента, и поэтому фторид-ионы меньше будут вступать в реакцию осаждения с образованием осадка СаF₂ ($K_s = 4 \cdot 10^{-11}$). Показано, что повышение концентрации фторид-ионов ярко выражено в сточной воде. Это является свидетельством того, что Са(ОН)₂ взаимодействует с фосфат-ионами с образованием малорастворимого осадка Са₃(РО₄)₂ ($K_s = 2 \cdot 10^{-29}$), а доля фторид-ионов в воде повышается, образуя в дальнейшем труднорастворимые новообразования, которые забивают поры, уплотняют его и увеличивают срок службы конструкций [5].

Вероятно, при контакте цементного камня с водой происходит разрушение гидросиликатов кальция, вымываются ионы кальция, которые с фосфат-, фторид-, сульфат-ионами воды образуют малорастворимые соли Са₃(РО₄)₂, СаF₂, СаSO₄, а свободный

гидроксид кальция остается в незначительном количестве, поэтому pH растворов повышается незначительно [6; 7]:



Фосфат кальция, фторид кальция и гель кремниевой кислоты заполняют поры бетона, вызывая их частичное закупоривание (кольматацию). Поэтому процесс разрушения бетона становится временно самотормозящимся [8].

Предлагаемые экспериментальные составы цементных композитов, наполненных ЦСП, целесообразно использовать в качестве защитного слоя в конструкциях очистных сооружений. Это позволит увеличить срок службы конструкций, эксплуатирующихся в условиях взаимодействия с агрессивными водами. При разработке предлагаемых покрытий конструкций железобетонных резервуаров предлагается вводить в состав торкрет-бетона цеолитсодержащие породы в пределах 20% для уменьшения коррозируемости арматуры, увеличения плотности внутреннего слоя, повышения прочности и стойкости к воздействию агрессивных сред. Разрабатываемые составы покрытий позволят экономить до 20% цемента при получении железобетонных конструкций очистных сооружений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брэк Д. Цеолитовые молекулярные сита / пер. с англ. – М.: Мир, 1976. – 784 с.
2. Рабо Дж. Химия цеолитов и катализ на цеолитах / пер. с англ. – М.: Мир, 1980. – Том 1. – 506 с.
3. Куприяшкина Л. И., Осипов А. К., Савинова О. Н., Седова А. А., Селяев В. П., Баландина А. В. Влияние концентрации солей магния на прочность цементного камня, наполненного цеолитсодержащей породой [Электронный ресурс] // Огарёв-online. – 2016. – № 19. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-koncentracii-solej-magniya-na-prochnost-cementnogo-kamnya-napolnennogo-ceolitsoderzhashhej-porodoj>.
4. Пеков И. В., Турчкова А. Г., Ловская Е. В. Цеолиты щелочных массивов. – М.: Экост, 2004. – 168 с.
5. Куприяшкина Л. И., Гарынкина Е. Н. Проблемы повышения стойкости бетона и железобетона в растворах щелочей // Актуальные вопросы архитектуры и строительства: материалы Четырнадцатой Международной научно-технической конференции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2015. – С. 251–254.

6. Куприяшкина Л. И., Седова А. А., Куприяшкина Е. И., Гарынкина Е. Н. Действие магниезальных солей на наполненные цементные композиты // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – С. 59–63.
7. 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.
8. Рахимбаев Ш. М. Процессы кольматации при химической коррозии цементных систем. Физическая модель // Бетон и железобетон. – 2013. – № 4. – С. 30–32.