

**КУПРИЯШКИНА Л. И., ГАРЫНКИНА Е. Н., КУПРИЯШКИНА Е. И., СЕДОВА А. А**  
**АНАЛИЗ ОСАДКА ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ НАПОЛНЕННОГО**  
**ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ С СОЛЯМИ МАГНИЯ**

**Аннотация.** Показано влияние степени заполнения цеолитсодержащей породой на прочность цементного композита под воздействием сульфата магния и хлорида магния. Дан анализ показателя рН, полученного в результате взаимодействия цементных композитов с солями магния. Рассмотрено влияние агрессивной среды на содержание свободных ионов магния и кальция в фильтрате осадка.

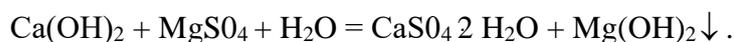
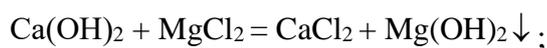
**Ключевые слова:** бетон, композиционный материал, соли магния, цеолитсодержащие породы, водородный показатель, хлорид магния, сульфат магния, фильтрат, осадок, прочность, ионы.

**KUPRIYASHKINA L. I., GARYNKINA E. N., KUPRIYASHKINA E. I., SEDOVA A. A.**  
**ANALYSIS OF SEDIMENTATION AT INTERACTION**  
**OF FILLED CEMENT STONE WITH MAGNESIUM SALTS**

**Abstract.** The tests show the effect of the degree of filling with zeolite-containing rock on the strength of cement composite at interaction with magnesium sulphate and magnesium chloride. The pH value obtained as a result of the interaction of cement composites with magnesium salts is analyzed. The effect of an aggressive medium on the content of free magnesium and calcium ions in the sediment filtrate is considered.

**Keywords:** concrete, composite material, magnesium salts, zeolite-containing rocks, hydrogen index, magnesium chloride, magnesium sulfate, filtrate, sediment, strength, ions.

Бетон на сегодняшний день является одним из самых популярных материалов в строительстве. Ежедневно он подвергается воздействию агрессивных сред, частично или полностью разрушаясь. Соли магния  $MgCl_2$  и  $MgSO_4$  распространены повсеместно: сточные, грунтовые воды, морская вода и т.д. Поэтому при длительном действии этих солей возникает необратимый характер разрушения бетона. Данные соли вызывают магниезальную коррозию:



Магнезиальная коррозия вызывает разложение гидросиликатов и гидроалюминатов кальция, а также выпадение осадка – гидроксида магния (рыхлой объемной массы). Все это непосредственно приводит к разрушению бетона [1].

Чтобы выявить процессы, приводящие к разрушению при действии солей магния, были проанализированы осадки, полученные при выдерживании цементного камня в растворах хлорида и сульфата магния различной концентрации в течение 7, 14, 28 суток и изменения прочности.

При проведении эксперимента использовали цементные композиты, наполненные цеолитсодержащими породами на 0; 10; 20; 30 %. Образцы помещали в емкости по 5 шт. и заливали 0,5; 1,5; 2,5 %-ным раствором хлорида магния ( $MgCl_2$ ). В другом варианте – 0,5; 1,0; 1,5 %-ным раствором сульфата магния ( $MgSO_4$ ). Цементные композиты выдерживали в растворах солей 7; 14; 28 суток, следя за изменением концентрации ионов магния и кальция с помощью ионного анализатора РІА-100 и за изменением водородного показателя рН. Прочность композитов испытывали на сжатие на разрывной машине Р-20 со шкалой 4 тонны. Результаты проведенного эксперимента приведены соответственно в таблицах 1, 2.

Состояние водных растворов внешней агрессивной среды и среды железобетонных конструкций (кислой  $pH < 7$ ; нейтральной  $pH = 7$ ; щелочной  $pH > 7$ ) оценивается через концентрацию ионов водорода с помощью водородного показателя рН, который численно равен отрицательному десятичному логарифму концентрации ионов водорода ( $H^+$ ), выраженной в молях на литр:

$$pH = -Lg(H^+).$$

В железобетонных конструкциях для бетона, имеющего щелочную среду, наиболее опасной является коррозия стальной арматуры. При снижении показателя рН ниже 11,8 в поровой жидкости бетона нарушается пассивация стали, тем самым начинает корродировать арматура. В бетоне появляются сетки трещин, поры, новообразования, позволяющие проникать агрессивным хлорид-ионам и кислороду к арматуре. Бетон начинает разрушаться. Вследствие чего мы можем утверждать, что рН-показатель является неотъемлемым элементом при оценке состояния железобетонных конструкций [2].

Анализ фильтрата в растворах хлорида (табл. 1) и сульфата (табл. 2) магния показывает, что постепенно происходит повышение рН с 6 (контрольные составы) до 8,5–10 с последующим незначительным снижением за счет выщелачивания гидроксида кальция из цементного камня.

Во время эксперимента фиксировали изменение содержания ионов магния и кальция методом ионной хроматографии. В таблицах 1 и 2 представлено динамическое изменение концентрации ионов магния при выдерживании цементного камня, наполненного ЦСП (цеолитсодержащие породы) при 10; 20; 30% и без наполнения в течение 28 суток в растворах хлорида магния с концентрацией 0,5; 1,5; 2,5%. Из таблиц видно, что реакция обмена между гидроксидом кальция и хлоридом магния зависит от концентрации соли,

степени наполнения и времени экспонирования цементного камня в растворах хлорида магния. Обменная реакция между цементным камнем без ЦСП протекает с более высокой скоростью при всех концентрациях раствора хлорида магния.

Таблица 1

**Результаты анализа фильтрата после выдержки цементного камня  
в растворах хлорида магния различной концентрации**

τ, сут	ω, % MgCl <sub>2</sub>	ω, % ЦСП	Содержание ионов, мг/л		$X_{ср} \pm (t_{t,f} \cdot S) / \sqrt{n}$ , мг/л		рН
			Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	Cl <sup>-</sup>	
14	0,5	0	1061,141	27,835	0,207	2717,608	8,460
		10	878,925	26,512	0,132	2697,916	9,830
		20	916,502	192,310	0,145	2693,118	8,990
		30	1082,663	44,427	0,042	2720,869	9,320
	1,5	0	2530,236	64,447	0,079	8486,367	8,940
		10	2288,565	102,620	0,042	8232,624	8,900
		20	2223,172	433,220	0,058	8635,201	9,030
		30	2326,792	118,445	0,108	8509,945	8,890
	2,5	0	3679,389	149,466	0,079	13514,241	8,550
		10	3321,635	272,747	0,301	13513,333	9,110
		20	3748,612	186,353	0,265	13993,917	9,570
		30	3685,195	177,367	0,423	13802,035	9,580
28	0,5	0	1006,917	19,838	0,223	2615,999	8,790
		10	816,557	16,53	0,281	2524,315	9,210
		20	742,083	147,63	0,186	2673,285	9,572
		30	999,826	23,496	0,127	2518,400	9,730
	1,5	0	2529,255	45,641	0,089	7665,861	9,200
		10	1771,166	30,52	0,113	7924,934	8,830
		20	1514,278	178,66	0,081	7868,010	8,690
		30	1860,404	70,045	0,116	7676,389	9,200
	2,5	0	3598,633	85,247	0,292	13207,274	9,430
		10	3029,991	191,382	1,113	13414,241	9,260
		20	3226,918	90,791	0,494	13894,667	8,930
		30	3277,710	101,313	0,464	13772,685	9,890

Введение ЦСП понижает скорость обменной реакции. Наиболее медленно реакция протекает при 30% степени наполнения. В этом случае в растворе содержится наибольшее количество свободных ионов магния. Это, вероятно, связано с понижением содержания оксида кальция в цементном камне за счет снижения доли самого цемента в бетоне (содержание CaO в портландцементе ~ 65%, в ЦСП ~ 7,2%). По результатам эксперимента можно сделать вывод, что ЦСП снижает коррозию цементного камня [3].

**Результаты анализа фильтрата после выдержки цементного камня  
в растворах MgSO<sub>4</sub> различной концентрации**

τ, сут	ω, % MgSO <sub>4</sub>	ω, % ЦСП	Содержание ионов, мг/л		$X_{\text{ср}} \pm (t_{t,f} \cdot S) / \sqrt{n}$ , мг/л		рН
			Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub> · nH <sub>2</sub> O	SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	
7	0,5	0	359,786	158,511	-	-	9,890
		10	10,334	854,549	0,134	4469,073	9,710
		20	338,860	402,591	0,116	4056,701	9,620
		30	697,209	175,174	0,134	3850,515	9,710
	1,0	0	2033,399	933,183	-	-	9,870
		10	1739,506	1346,335	0,234	9872,164	9,660
		20	2182,883	416,337	0,161	8800,000	9,690
		30	2776,112	268,938	0,249	7150,516	9,740
	1,5	0	3245,620	2161,515	-	-	9,850
		10	4323,927	1329,251	0,141	17377,320	9,530
		20	4541,973	534,377	0,187	15977,318	9,780
		30	4757,402	409,377	0,193	16787,628	9,760
14	0,5	0	234,917	269,426	-	-	9,664
		10	0	980,697	0,432	3614,937	9,755
		20	170,914	485,340	0,375	3770,579	9,660
		30	672,469	235,217	0,381	3423,985	9,560
	1,0	0	0	3991,599	-	-	9,640
		10	1360,306	1856,878	0,423	8003,846	9,630
		20	1975,193	781,371	0,409	7345,027	9,489
		30	2511,359	353,264	0,567	5581,946	9,612
	1,5	0	2552,112	3142,035	-	-	9,651
		10	3990,893	1730,120	0,340	14097,697	9,693
		20	4364,444	762,720	0,427	14034,960	9,530
		30	4510,582	346,501	0,425	13452,048	9,620
28	0,5	0	61,571	149,371	0,276	2630,000	9,440
		10	0	688,626	0,549	2163,074	9,365
		20	0	347,931	0,551	3204,124	9,162
		30	516,308	48,323	0,959	2832,990	9,180
	1,0	0	0	3406,131	0,249	6997,938	9,220
		10	479,821	1846,652	0,471	5925,773	9,210
		20	1332,631	917,253	0,429	6255,670	8,980
		30	2052,792	401,561	0,648	4564,94	9,010
	1,5	0	2216,620	2028,277	0,212	10750,515	9,040
		10	2788,775	1949,610	0,491	10255,670	9,060
		20	2983,746	706,724	0,462	9810,684	9,200
		30	4146,798	271,895	0,549	9224,742	9,030

В таблицах 1 и 2 показано изменение концентрации ионов кальция при выдерживании цементного камня с различным содержанием ЦСП. Концентрация свободных ионов кальция увеличивается в зависимости от доли ЦСП в цементном камне. Самая низкая концентрация ионов кальция наблюдается в растворе при контакте с цементным камнем со степенью наполнения 30%.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что обменная реакция между гидроксидом кальция и сульфатом магния протекает медленно. При степени наполнения ЦСП на 30% свободных ионов магния в растворах больше, чем с более низкой степенью наполнения.

Прослеживается взаимосвязь содержания свободных ионов магния в растворе с содержанием ионов кальция. С увеличением концентрации ионов магния уменьшается содержание ионов кальция. На указанную взаимосвязь оказывает влияние степень наполнения цементного камня ЦСП. Чем больше степень наполнения, тем меньше оксида кальция в цементном камне и тем больше свободных ионов магния в растворе.

Параллельно с анализом фильтратов осадков была определена прочность образцов на сжатие. Результаты эксперимента показали, что наиболее высокой прочностью обладают цементные композиты, наполненные ЦСП на 20% – 41,4 МПа, выдержанные в 1,5% растворе хлорида магния. С повышением концентрации хлорида магния до 2,5% наблюдали понижение прочности до 37,8 МПа. Ненаполненные композиты при всех изученных концентрациях хлорида магния показали более низкую прочность. Степень наполнения композитов ЦСП оказывает заметное влияние на прочность, так же, как и концентрация агрессивной среды [4–6].

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы: цеолитсодержащие породы можно использовать в качестве наполнителя в цементное вяжущее для получения химически стойких железобетонных конструкций. Согласно полученным результатам в системе «цементный камень – хлорид магния» степень наполнения цементного камня при 10 и 20% наиболее эффективна в плане повышения прочности и коррозионной стойкости. Более низкой прочностью обладают композиты, выдержанные в системе «цементный камень – сульфат магния». Экспериментальные данные показали, что при повышении степени наполнения ЦСП до 30% и выше прочность цементных композитов понижается. Введение цеолитсодержащих наполнителей позволяет уменьшить коррозируемость арматуры в железобетонных конструкциях, работающих в агрессивных средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Барбакидзе Б. Ш. Долговечность строительных конструкций и сооружений из композиционных материалов. – М.: Стройиздат, 1993. – 256 с.
2. Куприяшкина Л. И., Гарынкина Е. Н., Куприяшкина Е. И. Влияние цеолитсодержащих пород на рН-показатель бетонов // Актуальные вопросы архитектуры и строительства. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – С. 273–275.
3. Баландина А. В., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К., Савинова О. Н., Седова А. А., Селяев В. П. Влияние концентрации солей магния на прочность цементного камня, наполненного цеолитсодержащей породой [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2016. – № 19. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/vliyanie-koncentracii-solej-magniya-na-prochnost-cementnogo-kamnya-napolnennogo-ceolitsoderzhashhej-porodoj>.
4. Куприяшкина Л. И., Седова А. А., Куприяшкина Е. И., Гарынкина Е. Н. Действие магниевых солей на наполненные цементные композиты // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: материалы Всероссийской научно-технической конференции, посвященной памяти заслуженного деятеля науки РФ, академика РААСН, д.т.н. профессора Соломатова В.И. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2016. – С. 59–64 .
5. Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К. Комплексное изучение процессов повреждения цементного камня растворами карбоновых кислот // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2013. – № 8. – С. 34–41.
6. Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К., Куприяшкина Е. И. Изучение процессов повреждения цементного камня, наполненного цеолитсодержащей породой, растворами хлористоводородной кислоты // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2014. – № 7. – С.32–38.