

ГРИШЕНКОВ Д. И., ЛАВРЕНТЬЕВ О. В., ГАРЫНКИНА Е. Н., КУПРИЯШКИНА Л. И.

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ НА ЦЕМЕНТНЫЙ
КАМЕНЬ ПРИ ВВЕДЕНИИ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ**

Аннотация. Изучена возможность использования местных сырьевых ресурсов (цеолитсодержащих пород республики Мордовия) в качестве наполнителя для бетонной смеси. Рассмотрено воздействие ортофосфорной кислоты на наполненное цементное вяжущее. Проанализирована зависимость изменения прочностных характеристик от степени наполнения цеолитсодержащими породами и концентрации агрессивной среды.

Ключевые слова: бетон, цеолит, наполнитель, прочностные характеристики, ортофосфорная кислота, агрессивная среда.

GRISHENKOV D. I., LAVRENTEV O. V., GARYNKINA E. N., KUPRIYASHKINA L. I.

**STUDY OF THE EFFECT OF PHOSPHORIC ACID
ON CEMENT STONE WITH ZEOLITE-CONTAINING FILLERS**

Abstract. The authors study the potential for use of local raw materials – zeolite-containing rocks of the Republic of Mordovia as a filler for concrete mixtures. The effect of phosphoric acid on the filled cement binder is considered. The study presents an analysis of change dependency of the strength characteristics on the degree of filling with the zeolite rock and concentration of corrosive environment.

Keywords: concrete, zeolite, filler, mechanical strength characteristics, orthophosphoric acid, corrosive environment.

Повышение качества и долговечности строительных конструкций на основе достижений науки и техники не теряет своей актуальности и в наши дни. В настоящее время разрабатываются всевозможные способы повышения стойкости строительных конструкций и материалов в агрессивных средах, так как происходит значительное изменение общей экологической обстановки во всем мире вследствие загрязнения земной коры, воздушного и водного пространств. Промышленные стоки, атмосферные осадки или воды могут содержать самые различные примеси, в том числе кислоты и щелочи. Одно из основных направлений в строительной отрасли – разработка долговечных, надежных и экономичных строительных материалов и изделий.

В данной статье рассматривается возможность использования цеолитсодержащих пород для создания цементных вяжущих, работающих при воздействии фосфорной кислоты. Наиболее часто ортофосфорную кислоту встречают в цехах гальванической обработки. Пары кислот, выделяемые в ходе технологических процессов, оказывают отрицательное

воздействие на конструкции промышленных зданий. Для расчета оптимального состава вяжущего был реализован двухфакторный план эксперимента (см. табл. 1), согласно которому была установлена зависимость прочностных характеристик от концентрации агрессивной среды и процентного содержания наполнителя в смеси [1].

Таблица 1

Составы цементных композитов

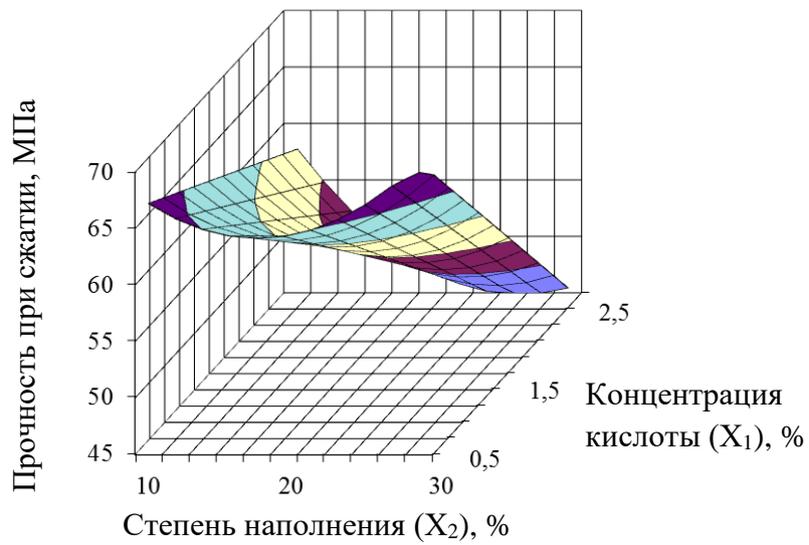
Составы	Степень наполнения, %	Масса цемента, г	Масса воды, г	Масса наполнителя, г
1	20	800	400	200
2	30	700	500	300
3	10	900	400	100
4	10	900	400	100
5	30	700	500	300
6	30	700	500	300
7	20	800	400	200
8	10	900	400	100
9	20	800	400	200

Для проведения эксперимента были изготовлены образцы размерами $2 \times 2 \times 2$ см. В качестве наполнителя использовали цеолитсодержащие породы Атяшевского месторождения (ЦСП) [2, 3] и цемент марки ЦЕМ II/A-П32,5 М. Концентрация кислоты варьировалась от 0,5 до 2,5%. Образцы, выдержанные в агрессивной среде, испытывались на сжатие через 7, 14 и 28 суток. Опираясь на полученные экспериментальные данные, были получены полиномиальные уравнения регрессии, по которым были смоделированы объемные графики влияния степени наполнения и концентрации кислоты на прочность при сжатии цементных композитов, выдержанных в растворе ортофосфорной кислоты в течение 28 суток (рис. 1).

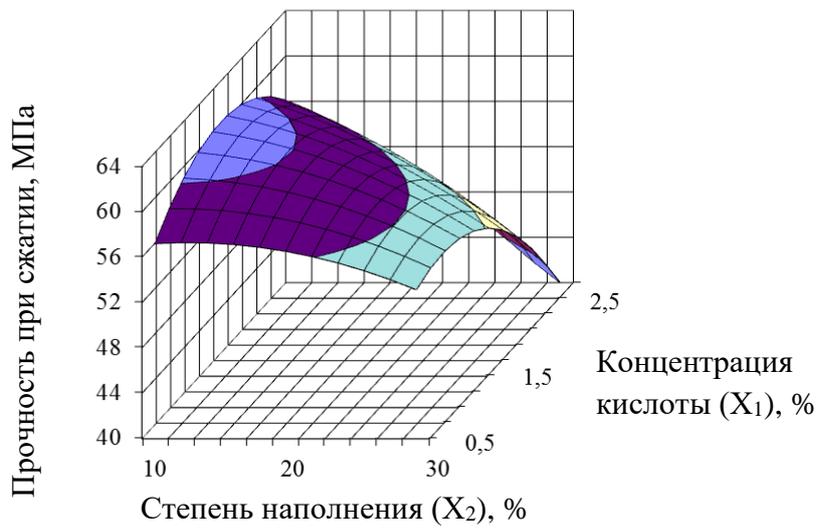
Согласно полученным графическим зависимостям, наблюдалась потеря прочности образцов при увеличении концентрации H_3PO_4 от 0,5% до 1,5%, особенно при степени наполнения ЦСП 30%. Прочность ненаполненного вяжущего составляет 51 МПа [1]. При небольшой концентрации H_3PO_4 (около 0,5%) происходило нарастание прочности в независимости от степени наполнения. Опираясь на данные графика, можно сделать следующие выводы:

1) наиболее эффективным являются композиты со степенью наполнения ЦСП 10%, обладающие наибольшей прочностью через 28 суток экспонирования при любой концентрации H_3PO_4 ;

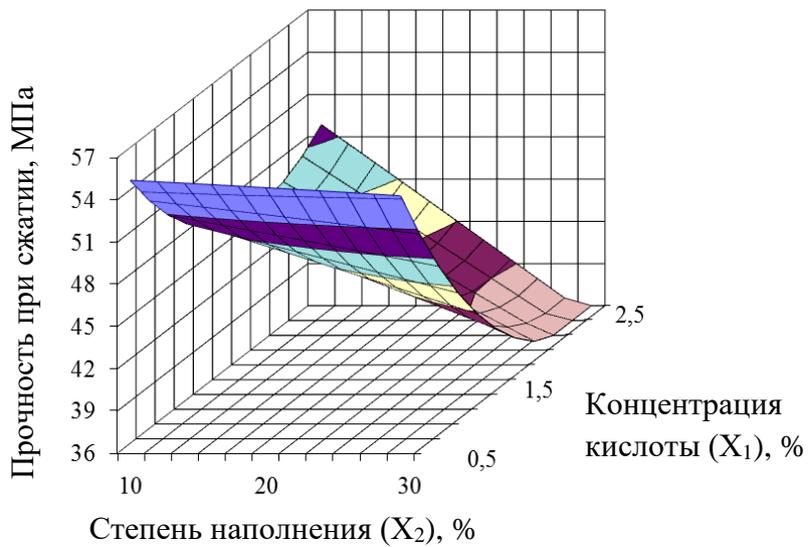
2) при воздействии агрессивной среды небольшой (порядка 0,5%) концентрации цементные композиции можно вводить в цементное вяжущее до 30% ЦСП без потери прочностных показателей; при больших (около 2,5%) концентрациях кислоты использовать не более 10÷15% ЦСП.



а)



б)



в)

Рис. 1. Влияние степени наполнения и концентрации кислоты на прочность при сжатии цементных композитов, экспонируемых в растворе ортофосфорной кислоты в течение: а – 7 суток; б – 14 суток; в – 28 суток.

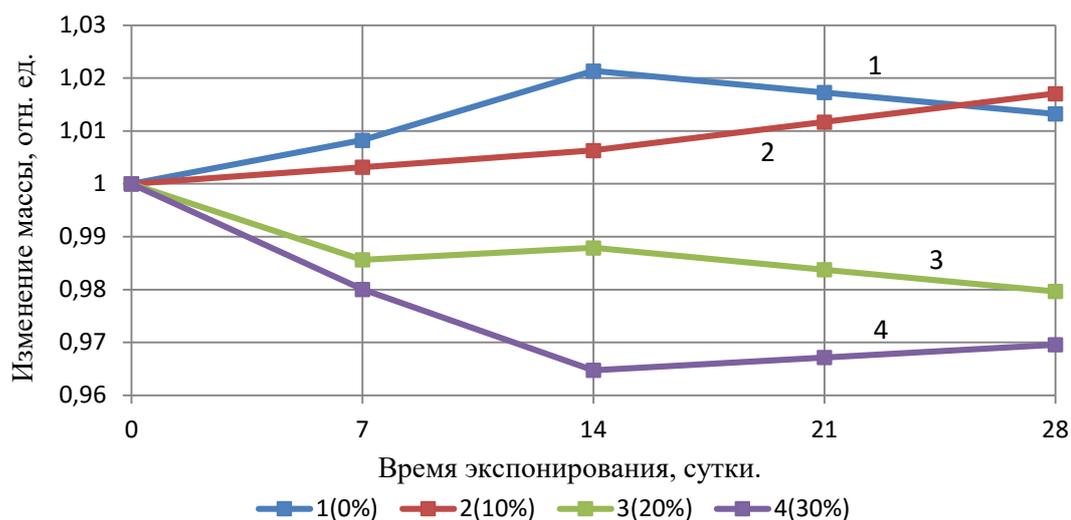
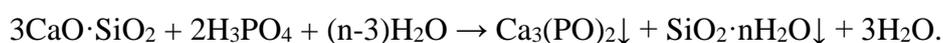


Рис. 2. Влияния степени наполнения (цеолитсодержащие породы) на изменение массы цементных композитов, выдержанных в растворе ортофосфорной кислоты в течение 28 суток.

Помимо прочностных показателей фиксировали изменение массы композитов во время экспонирования в агрессивной среде (рис. 2). Уменьшение массы образцов свидетельствует о вымывании легкорастворимых составляющих цементного камня и новых не прочных соединений, образующихся вследствие реакции цементного камня и кислоты. Увеличение массы составов 1 и 2 приводит к временному положительному эффекту, так как происходит накапливание и забивание пор труднорастворимыми соединениями, которое дает вначале положительный эффект, так как не позволяет агрессивной среде проникать вглубь цементного камня, происходит процесс кольматации. Это приводит к временному повышению прочности и замедлению процесса разрушения. Затем вследствие возникновения больших напряжений в порах происходит разрыв пор и дальнейшее разрушение цементного камня [4].

При выдерживании цементного композита в растворах ортофосфорной кислоты различной концентрации на протяжении 28 суток одновременно фиксировалось изменения рН среды (рис. 3). Основываясь на показаниях графиков, можно сделать заключение, что максимальный показатель рН среды у образцов, экспонируемых в кислотах небольшой концентрации, а минимальный – с концентрацией 2,5%.

При контакте бетона с водным раствором фосфорной кислоты происходит разрушение силиката кальция, особенно в первые дни контакта (7-8 суток) с образованием гидроксида кальция, что приводит к значительному повышению рН раствора. Вероятно, гидроксид кальция, под действием воды, нейтрализуется кислотой с образованием малорастворимого фосфата $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ или кислых солей кальция CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ в более кислых средах



Фосфат кальция и гель кремниевой кислоты почти полностью остаются в порах бетона, вызывая их частичное закупоривание (кольматацию), что приводит к торможению процесса

коррозии бетона (самотормозящийся процесс). Чем больше образуется фосфата кальция и геля кремниевой кислоты, тем плотнее и менее проницаемым становится бетон для ионов кальция, тем сильнее тормозится процесс коррозии во времени [3].

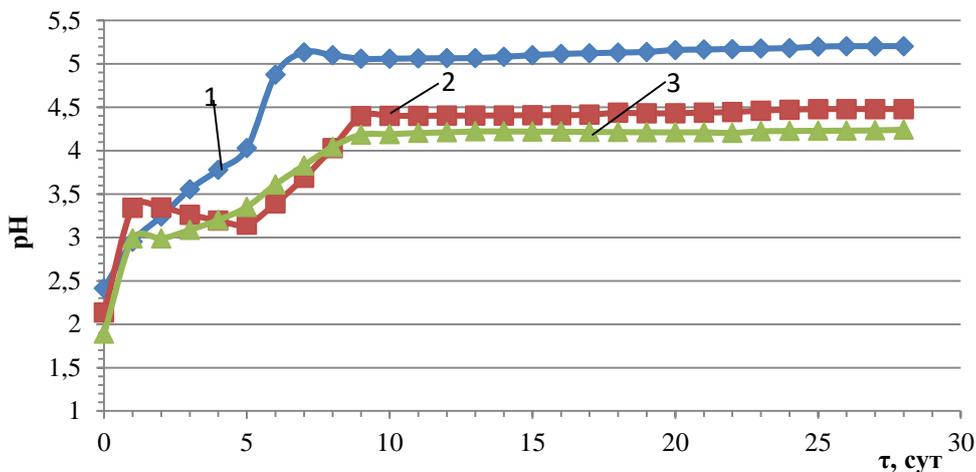


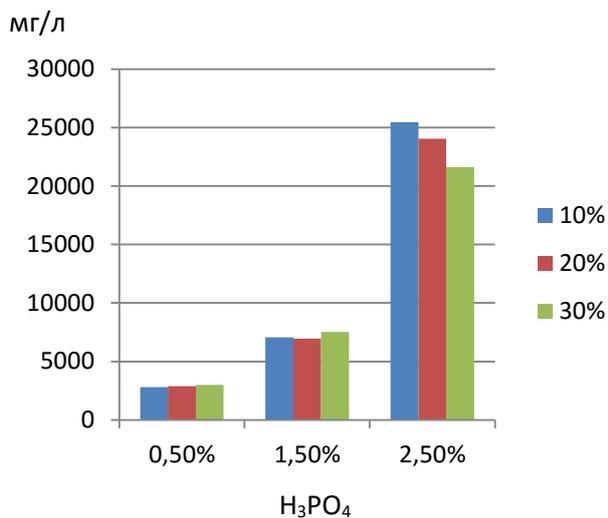
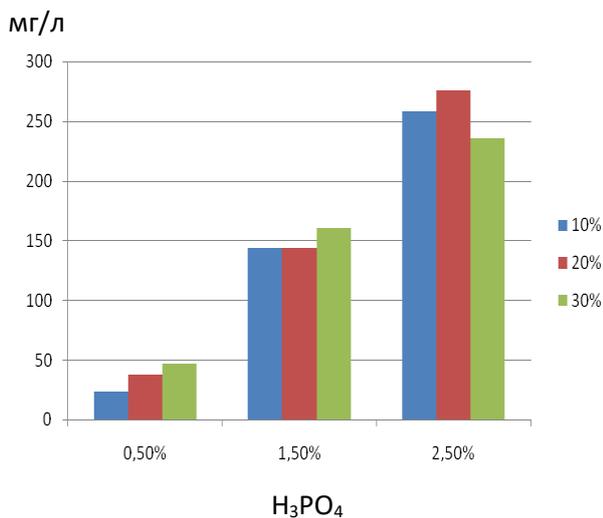
Рис. 3. Изменение pH среды при выдерживании цементного камня (20% наполнителя) в течение 28 суток в растворах ортофосфорной кислоты различной концентрации: 1 – 0,5%; 2 – 1,5%; 3 – 2,5%.

Для изучения процессов деградации композиционных материалов анализировалось изменение массы осадка. Экспериментальные данные представлены в таблице 2. Установлено увеличение массы осадка по мере повышения степени наполнения ЦСП, концентрации кислоты и времени контакта цементного камня с фосфорной кислотой. По изменению данного показателя сделан вывод об усилении процесса коррозии бетона по мере увеличения степени наполнения ЦСП до 30% и концентрации кислоты до 2,5%.

Таблица 2

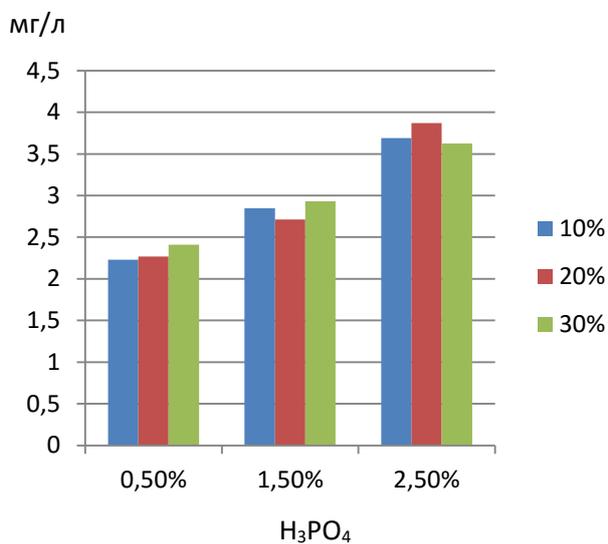
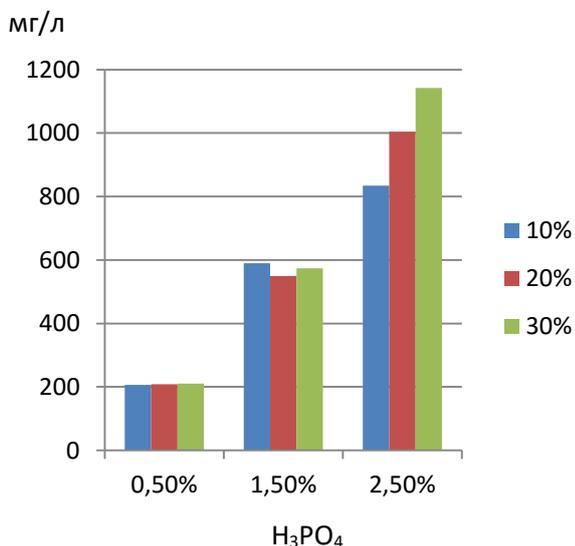
Масса осадка, полученного при выдерживании цементного камня в растворах ортофосфорной кислоты

С(Н ₃ РO ₄), %	τ, сут.	ЦСП, %	m _{осадка} , Г	τ, сут.	ЦСП, %	m _{осадка} , Г	τ, сут.	ЦСП, %	m _{осадка} , Г
0,5	7 суток	0	-	14 суток	0	-	28 суток	0	0,0417
		10	-		10	0,0025		10	0,0074
		20	-		20	0,0080		20	0,0233
		30	-		30	0,0325		30	0,1143
1,5		0	0,0446		0	0,0964		0	0,4091
		10	0,0660		10	0,3171		10	0,4219
		20	0,0869		20	0,7042		20	0,7540
		30	0,0807		30	1,1969		30	1,5076
2,5		0	0,0663		0	0,1787		0	0,1149
		10	0,3496		10	0,7940		10	1,1124
		20	0,9851		20	1,4624		20	1,7158
		30	1,2935		30	2,8352		30	3,6967



Гистограмма 1: количество кальция (Ca)

Гистограмма 2: количество кислотного остатка (PO₄)



Гистограмма 3: количество кремния (SiO)

Гистограмма 4: количество алюминия (Al)

Рис. 4. Элементный анализ осадка экспонируемых образцов.

Полученные фильтраты анализировали на содержание ионов Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и оксида кремния (рис. 4). Из анализа гистограмм элементного анализа установлено, что осадок состоит из оксидов кремния, фосфора, кальция; в меньшей мере в нем содержатся оксиды алюминия, железа. В незначительном количестве – оксиды калия, магния, натрия, титана [4]. Содержание перечисленных оксидов зависит от концентрации кислоты, степени заполнения ЦСП, продолжительности контакта цементного камня с кислотой. Количество оксида кальция в осадке увеличивается по мере увеличения времени контакта цементного камня с кислотой, что, вероятно, связано с увеличением фосфата кальция в осадке. Содержание SiO₂ в осадке уменьшается по мере увеличения продолжительности контакта камня с кислотой, что связано с увеличением растворимости SiO₂ в кислых средах [5].

Согласно полученным экспериментальным данным, в цементные композиции, которые подвергаются воздействию агрессивной среды, следует вводить не более 20% ЦСП, т.к. именно при этих условиях происходит минимальное вымывание. При воздействии кислот с большой концентрацией следует искать дополнительные методы защиты от агрессивной среды [6]. Анализ вышеизложенных данных позволяет сделать следующие выводы:

а) цеолитсодержащие породы Атяшевского месторождения можно использовать в качестве наполнителя для цементных композитов;

б) цементное вяжущее с добавлением цеолитсодержащих пород в количестве 10-20% имеет большую прочность относительно вяжущего, изготовленного без наполнителя;

в) цементные вяжущие, наполненные цеолитсодержащими породами, являются более долговечными по сравнению с ненаполненными;

г) добавление цеолитсодержащих пород в цементное вяжущее позволяет сократить расход цемента до 20% и уменьшить стоимость конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. Селяев В. П., Куприяшкина Л. И. Воздействие растворов серной кислоты на разрушение наполненного цементного камня // Наука: 21 век. – 2015. – № 1 – С. 166–172.
3. Рахимбаев Ш. М. Процессы кольматации при химической коррозии цементных систем. Физическая модель // Бетон и железобетон. – 2013. – № 4. – С. 30–32.
4. Гришенков Д. И., Лаврентьев О.В., Камалян Р. С., Куприяшкина Л. И. Использование минерально сырьевой базы в строительной отрасли Мордовии // Актуальные вопросы архитектуры и строительства: материалы тринадцатой международной научно-технической конференции. В 2-х ч. Ч. 1. – Саранск, 2014. – С. 39–42.
5. Селяев В. П., Седова А. А., Куприяшкина Л. И., Осипов А. К. Изучение процессов повреждения цементного камня растворами серной кислоты различной концентрации. // Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки. – 2015. – № 3. – С. 35–41.
6. Гришенков Д. И., Камалян Р. С., Лаврентьев О. В. Исследование влияния органических кислот на наполненное цементное вяжущее [Электронный ресурс] // Огарев-online. – 2014. – Спецвыпуск. – Режим доступа: <http://journal.mrsu.ru/arts/issledovanie-vliyaniya-organicheskikh-kislot-na-napolnennoe-cementnoe-vyazhushhee>.