

ДОБАВКИ В БЕТОННЫЕ КОМПОЗИЦИИ: ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ И ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Н.С. Ступень

Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина,
г. Брест, Беларусь

В статье представлены результаты о влиянии комплексной сульфатно-хлоридной добавки на устойчивость бетонных композиций в агрессивной сульфатно-карбонатной среде. Установлено, что при соотношении концентраций ионов SO_4^{2-} : $\text{Cl}^- = 1:1$ в комплексной добавке, изделия из бетонных композиций устойчивы в агрессивной среде с концентрацией SO_4^{2-} до 20 г-экв/л и концентрацией HCO_3^- до 11,2 г-экв/л

Введение

Развитие строительной индустрии в последнее десятилетие осуществляется под знаком все возрастающих требований по рациональному и эффективному использованию сырьевых и энергетических ресурсов. Это затрагивает в принципе развитие всех отраслей промышленности строительных материалов, и, прежде всего, изготовление сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций.

Практическое решение проблемы эффективного использования сырьевых и энергетических ресурсов в производстве сухих и готовых растворных бетонных смесей, бетона и железобетона, как сборного, так и монолитного, в полной мере возможно лишь при широком и всестороннем использовании химических добавок.

Добавки представляют собой химические вещества (реагенты), как органического, так и неорганического строения, сложного или простого состава. Они вводятся в состав бетона, как правило, с водой затворения и могут иметь жидкое, твердое или пастообразное состояние. В ряде случаев в качестве добавок для бетонов используют химические продукты с постоянным, нормируемым соответствующими нормативными документами (стандартами), составом. Это могут быть соли, кислоты, щелочи и другие продукты химического произ-

водства. Назначение добавок весьма разнообразно. Их количество, нашедшее применение в производстве растворов бетона и железобетонных конструкций, составляет более 300 наименований. В стадии исследования и промышленного испытания находятся около 1000 наименований добавок.

Столь широкая номенклатура химических добавок для бетона обусловлена, в большинстве случаев, стремлением использовать для улучшения свойств бетона, снижения расхода цемента или уменьшения энергетических затрат при производстве железобетона, различных отходов и попутных продуктов многих отраслей промышленности. С другой стороны, необходимость поиска все новых добавок обуславливается избирательным характером их модифицирующего эффекта, который зависит не только от химического состава добавок, но и от химического и минералогического состава цемента, тонкости его помола, наличия и количества щелочей в составе цемента. Величина модифицирующего эффекта многих добавок зависит и от удельного расхода цемента в бетонной смеси, содержания и типа минеральных добавок, водоцементного отношения, режимов тепловой обработки железобетонных конструкций.

Основными требованиями, предъявляемыми к добавкам, являются инертность по отношению к бетону и железной арматуре, а также их экологичность.

Несмотря на большое разнообразие добавок в настоящее время в качестве ускорителей твердения бетона традиционно используются экологически чистые добавки: поташ (карбонат калия), хлорид кальция, сульфат натрия, нитрит нитрат кальция, нитрат натрия, хлорид натрия, алюминат натрия и многие другие.

Например, поташ (K_2CO_3) способствует быстрому схватыванию бетонной смеси и образованию крупнопористой структуры бетона. Добавляется в бетонную смесь с дозировкой до 5 % массы цемента. Поташ не рекомендуется применять, если заполнители в составе бетона содержат кремнезём, так как взаимодействие может привести к щелочной коррозии бетона.

Хлорид кальция ускоряет процесс гидратации (схватывания) бетонной смеси в полтора–два раза. Хлорид кальция может вызывать коррозию арматуры, поэтому его вводят в состав бетона в малом количестве (не более 2 % массы

цемента) и не применяют в строительстве конструкций с тонкой арматурой и предварительно напряжённой, особенно если железобетонная конструкция эксплуатируется в неблагоприятных условиях. Также присутствие в составе бетона этой добавки может увеличивать усадку бетонной смеси при высыхании и ослаблять сопротивление сульфатам специального сульфатостойкого портландцемента.

Сульфат натрия взаимодействует с гидратом оксида кальция, который выделяется из цемента и образует мелкодисперсный гипс. Взаимодействие гипса с цементным клинкером способствует быстрой кристаллизации новообразований из цементного геля. Особенно эффективное взаимодействие этой добавки происходит с шлакопортландцементными и с пуццолановыми портландцементными.

Хлорид натрия способствует коррозии металла, его стараются не применять в железобетонных конструкциях. Доза для введения в бетонную смесь составляет до 4 % массы цемента [1].

Комплексные добавки для защиты стальной арматуры от коррозии применяются, как правило, в бетонах с пониженными защитными свойствами по отношению к стали (например, в арболите, гипсобетоне и его модификациях), а также при введении значительного количества активных заполнителей, когда щелочность жидкой фазы снижается до критического значения концентрации водородных ионов (рН меньше 11,8), обязательным является применение ингибиторов коррозии арматуры в сочетании с другими видами добавок. Хороший эффект дает применение комплексных добавок типа ингибитор + пластификатор. Совместное введение в бетон добавок этих групп позволяет снизить проницаемость защитного слоя бетона и обеспечить надежную защиту арматуры в бетоне от воздействия агрессивных веществ. Применение большинства комплексных добавок вызывает увеличение капитальных затрат, связанных с оборудованием узла приготовления химических добавок. В месте с тем эти затраты многократно окупаются за счет сокращения затрат на последующий ремонт и восстановления строительных конструкций в период их эксплуатации. Наиболее распространены комплексные добавки на основе лигносульфонатов в соче-

тании с нитритом натрия, нитрит-нитратом кальция, нитрит-нитрат-сульфатом натрия.

Как известно, самым распространенным видом коррозии цементного клинкера является сульфатная коррозия, которая развивается в сульфатных агрессивных средах [2]. Целью исследований является изучить влияние хлоридно-сульфатной добавки на устойчивость цементного клинкера к воздействию сульфатной и сульфатно-карбонатной среды.

Методика и объекты исследования

Для исследования процессов коррозии использовали цемент портландцемент марки 500. Исследования проводили на образцах цементного камня (в/ц = 0,4) – кубиках размером 2×2×2 см. Сульфатно-хлоридную добавку добавляли вместе с водой затворения. После твердения (28 суток) образцы погружали в раствор агрессивной среды определенного состава.

Для приготовления растворов использовали сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты натрия и кальция марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO_4^{2-}) – 1,5 г/л, 6,0 г/л, 12 г/л, 20 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. концентрации ионов HCO_3^- (85,4 мг/л, 170,8 мг/л, 341,6 мг/л, 512, мг/л) приняты как наиболее характерные для грунтовых вод на территории Белоруссии.

Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентрации ионов Ca^{2+} и pH растворов в процессе взаимодействия раствора с минералами цементного клинкера в испытуемых образцах.

В исследованиях использовали кинетический метод, который основан на данных о поглощении ионов SO_4^{2-} исследуемыми образцами из сульфатного раствора. Накопление в образцах новообразований, содержащих сульфат- и гидрокарбонат-ионов, определяли химическим анализом твёрдой фазы.

Результаты и их обсуждение

Одной из задач данного исследования было определение сульфатной коррозии цемента в присутствии сульфатно-хлоридной добавки в агрессивной сульфатно-карбонатной среде. С повышением концентрации сульфат иона в

агрессивной среде действуют два противоположных процесса – с одной стороны, с ростом концентрации сульфата в агрессивной среде возрастает кристаллизация гипса за счет увеличения содержания иона SO_4^{2-} , одноименного с ионами кристаллизующегося гипса. Этот процесс способствует формированию мелкокристаллического слоя продуктов коррозии низкой диффузионной проницаемости. С другой стороны, в присутствии сульфата натрия увеличивается растворимость гидроксида кальция и может увеличиваться растворимость гипса по сравнению с растворимостью этих соединений в воде, что способствует увеличению коррозии.

Определяющим фактором скорости коррозионных процессов в цементном камне является скорость внутренней диффузии. Но процесс взаимодействия водного раствора сульфата с минералами гидратированного цементного камня является гетерогенным, его кинетика будет зависеть и от того, в каком виде будут выделяться новообразования, в виде ли рыхлых осадков или в виде плотных пленок, создающих нарастающее сопротивление в поверхностном слое твердой фазы в порах.

Анализ экспериментальных данных, показал, что в растворе сульфата натрия растворимость гидроксида кальция повышается. При повышении концентрации сульфат иона до 12,0 г-экв/л растворимость оксида кальция увеличивается в 1,49–2,17 раза по сравнению с результатами исследований в чистой воде. Скорость выщелачивания гидроксида кальция наименьшая в растворах с наибольшим суммарным содержанием оксидов кальция и магния. Уменьшает скорость выщелачивания содержание в системе оксида магния.

В сульфатно-гидрокарбонатных растворах влияние концентрации иона HCO_3^- на интенсивность процесса выщелачивания гидроксида кальция проявляется несколько иначе, чем в чистых гидрокарбонатных средах. В таблице 1 приведены данные по кинетике выщелачивания гидроксида кальция в растворах гидрокарбоната натрия с различными концентрациями гидрокарбонат и сульфат-ионов.

Таблица 1 – Количество растворенного СаО в сульфатно-гидрокарбонатных растворах

В растворе Na ₂ SO ₄ с концентрацией по иону SO ₄ ²⁻ , г-экв/л	Количество растворенного СаО (%), от первоначального содержания						
	В воде	В растворах NaHCO ₃ с концентрацией по иону HCO ₃ ⁻ , г-экв/л					
		0,7	1,4	2,8	5,6	8,4	11,2
1,5	1,58	2,30	1,95	1,35	0,95	0,90	0,87
6,0	1,65	2,36	1,75	1,60	1,22	1,22	1,23
12,0	1,82	2,85	2,35	1,98	1,75	1,73	1,70
20,0	1,87	3,55	3,00	2,55	2,35	2,3	2,31

Как видно из экспериментальных данных концентрация гидрокарбонат-ионов 0,7 мг-экв/л практически не влияет на растворимость СаО. Она остается на том же уровне, что и в чистом сульфатном растворе (таблица 2). Снижение растворимости оксида кальция начинает проявляться в растворах с концентрацией гидрокарбонат-иона от 1,4 до 5,6 г-экв/л. Дальнейшее увеличение концентрации HCO₃⁻ практически не влияет на растворимость оксида кальция [3].

Применение сульфатно-хлоридной добавки при затворении цемента существенно изменяет кинетику выщелачивания гидроксида кальция о чем свидетельствуют данные, представленные в таблице 2.

Таблица 2– Количество растворенного СаО в сульфатно-гидрокарбонатных растворах в присутствии сульфатно-хлоридной добавки

В растворе Na ₂ SO ₄ с концентрацией по иону SO ₄ ²⁻ , г-экв/л	Количество растворенного СаО (%), от первоначального содержания						
	В воде	В растворах NaHCO ₃ с концентрацией по иону HCO ₃ ⁻ , г-экв/л					
		0,7	1,4	2,8	5,6	8,4	11,2
1,5	1,45	1,60	1,62	1,62	0,87	0,76	0,70
6,0	1,50	1,89	1,45	1,36	1,22	1,22	1,22
12,0	1,77	2,05	2,12	1,90	1,65	1,66	1,65
20,0	1,80	2,55	2,43	2,22	2,00	2,10	2,10

Анализ экспериментальных данных показал, что введение комплексной добавки (сульфат и хлорид натрия) в цемент увеличивает устойчивость бетонных композиций к действию сульфатно-карбонатной среды, о чем свидетельствуют данные по степени выщелачивания гидроксида кальция.

Можно предположить, что в небольших количествах сульфат натрия в смеси с хлоридом натрия не только сокращает сроки схватывания, но и стабилизирует структуру цементного клинкера. Исследованиями установлено, что при действии на цементный камень растворов сульфатов в результате сложных физико-химических процессов изменяется фазовый состав цементного камня. Несомненно, характер образующихся соединений гидросульфоалюмината кальция и гипса, а также скорость их образования зависят не только от концентрации сульфат-ионов, но и от вида и концентрации катионов и других анионов, находящихся в водной среде. Совместное влияние хлорид и сульфат-ионов зависит от количественного соотношения между ними. Экспериментально установлено, что при концентрациях сульфат-ионов 3 и 5 г/л и при соотношении SO₄²⁻: Cl⁻ = 1:1 степень выщелачивания гидроксида кальция в системе уменьшается. Полученные результаты позволяют сделать вывод, что при содержании в сульфатном растворе одновременно гидрокарбонатных и хлоридных ионов образование гидросульфоалюмината кальция в трёхсульфатной форме значительно замедляется [4]. Уменьшение содержания трёхсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция должно уменьшить коррозионное действие сульфатного раствора, так как объём новообразований сульфатсодержа-

щих фаз – гипса и моносульфата не вызывает больших растягивающих напряжений в цементном камне.

Выводы

1. Использование комплексной добавки сульфата и хлорида натрия в цементные и бетонные смеси с водой затворения позволяет улучшить качество строительных композиций, обеспечивая стабильность продуктов твердения и неагрессивность по отношению к стальной арматуре.

2. Степень выщелачивания гидроксида кальция из цементного клинкера в агрессивных сульфатно-гидрокарбонатных средах значительно понижается при использовании сульфатно-хлоридной добавки в цемент, что снижает риск возникновения сульфатной коррозии и обеспечивает экологичность конструкций из такого бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Иванов, Ф. М. Коррозионностойкие бетоны и железобетонные конструкции / Ф. М. Иванов, Г. В. Любарская, Г. В. Чехний . – М. : Наука, 1981. – 253 с.

2. Москвин, В. М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская. – Бетон и железобетон. – 1982. – № 9. – С. 16–18.

3. Ступень, Н. С. Влияние хлоридов на степень выщелачивания гидроксида кальция в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$ в сульфатной агрессивной среде / Н. С. Ступень, М.В. Лукашенко // Веснік Брэсцкага універсітэта. Сер. прыродазн. навук. – 2008. – № 2. – С. 45–51.

4. Ступень, Н.С. Исследование агрессивных сред, вызывающих коррозию бетонных и железобетонных конструкций / Н.С. Ступень // Прыроднае асяроддзе Палесся: асаблівасці і перспектывы развіцця: зб. навук. прац. / Рэдкал. : М.В. Міхальчук (адк. рэд.). – У 2-х тамах. – Брест : Альтернатива, 2010. – Т.1. – С. 105–109.

ADDITIVE IN CONCRETE COMPOSITIONS: ENVIRONMENTAL AND CHEMICAL ASPECTS

N.S. Stupen

The article presents the results about the influence of complex sulfate-chloride additives on the stability of concrete compositions in aggressive sulfate-carbonate environment. Found that when a concentration ratio of ions $\text{SO}_4^{2-} : \text{Cl}^- = 1:1$ complex additive, products of concrete compositions are stable in hostile environments SO_4^{2-} to 20 g-eq/l and the concentration of HCO_3^- to 11.2 g-eq/l.