

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ



УДК: 691.587

ВЫБОР МЕТОДИКИ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ В ОБРАЗЦАХ БЕТОНА МОСТОВЫХ КОНСТРУКЦИЙ

В.В. Белов, В.И. Луцик, Ю.В. Чурсанов

Тверской государственный технический университет (г. Тверь)

© Белов В.В., Луцик В.И.,
Чурсанов Ю.В., 2021

Аннотация. В работе рассмотрены выбор методики и количественное определение содержания хлорид-ионов в образцах бетона мостовых конструкций и других транспортных сооружений, к которым предъявляют повышенные требования по коррозионной стойкости и долговечности. Нарушение пассивной пленки, защищающей металлическую арматуру в железобетоне, во многом возможно за счет проникновения к поверхности стали агрессивных хлорид-ионов, поэтому своевременный контроль содержания хлорид-ионов в образцах бетона мостовых конструкций необходим для обеспечения эффективной работы этих ответственных инженерных сооружений.

Ключевые слова: хлорид-ионы, бетон, коррозия арматуры, мостовые конструкции.

DOI: 10.46573/2658-7459-2021-4-89-95

Коррозионная стойкость – это сложный физико-химический процесс взаимодействия составных компонентов бетона и неблагоприятной внешней среды, в результате которого в структуре появляются новообразования и из бетона выводится часть компонентов, что приводит к снижению его прочности и последующему разрушению.

Коррозионная стойкость бетона зависит от его проницаемости и способности цементного камня и заполнителей вступать в химическую реакцию с агрессивными веществами [1, 2]. Перенос агрессивной среды в пористой структуре бетона осуществляется по механизму вязкого течения под действием градиента давления и капиллярных сил и по механизму диффузионного переноса (при наличии градиента концентрации агрессивного вещества). В бетонах с микроскопическими порами агрессивная среда проникает по диффузионному механизму. На диффузионный перенос оказывает влияние заряд поверхности пор. Так, отрицательный заряд затрудняет диффузию ионов хлоридов и сульфатов.

Рациональным подбором зернового состава можно эффективно снизить проницаемость бетона и повысить его коррозионную стойкость. Сам по себе цементный камень имеет минимальную проницаемость. С добавлением мелкого и крупного заполнителя скорость торможения коррозии снижается. Крупный заполнитель способствует диффузии

агрессивных сред в структуру бетона, так как контактные поверхности между цементным камнем и заполнителем являются слабыми частями бетонной матрицы. В условиях агрессивных сред наиболее рациональным является использование мелкозернистых и порошковых бетонов, поскольку они имеют повышенную коррозионную стойкость и сниженную проницаемость [3].

Большое значение для бетона, эксплуатируемого в той или иной агрессивной среде, имеет правильный подбор вяжущего. В качестве вяжущих веществ применяют портландцемент, портландцемент с минеральными добавками, шлакопортландцемент, сульфатостойкие цементы и глиноземистые цементы. По данным авторов статьи [4], количество вяжущего должно составлять не менее 300 кг/м^3 .

Коррозионную стойкость бетона можно улучшить введением высокоактивных алюмосиликатов и поликарбоксилатных полимеров. Такие реакционноспособные полимеры за счет повышения плотности бетона и гидратационной активности системы позволяют получить бетон с коэффициентом химической стойкости до $K \geq 0,96$ в средах 5%-го раствора Na_2CO_3 и 5%-го раствора MgCl_2 [5]. Ранее схожее исследование проводилось с применением сразу двух комплексных добавок, одна из которых, полученная на основе поликарбоксилатных полимеров, была модифицирована веществами неорганической природы, а другая, на основе труднорастворимых солей магния, была модифицирована диоксидом кремния.

В результате был получен бетон с прочной и плотной структурой, в которой наблюдались труднорастворимые гидросиликат кальция и карбонат магния, повышающие коэффициент коррозионной стойкости до 0,95 и более, в средах 5%-го раствора Na_2CO_3 и 5%-го раствора MgCl_2 [6].

С успехом применяют для улучшения коррозионной стойкости бетона активные минеральные добавки: золу-унос, микрокремнезем и другие, способные связывать образующийся при гидратации цемента гидроксид кальция в низкоосновные кристаллические соединения. Важно помнить, что избыточное количество таких добавок может ухудшать характеристики бетона. Так, введение золы-уноса сверх нормы может снизить его коррозионную стойкость и морозостойкость из-за наличия органических остатков [7].

Помимо коррозии самого бетона, в железобетонных изделиях и конструкциях происходит коррозия арматуры, которая к тому же способствует развитию коррозионных процессов в зоне контакта бетона и арматуры. Коррозионный процесс на стали может развиваться в том случае, если будут созданы условия для протекания электрохимических парциальных реакций: катодного процесса деполяризации и анодного процесса растворения. Это становится возможно при нарушении пассивной пленки, когда к поверхности стали проникает кислород (деполяризатор катодного процесса), создаются локальные катодные и анодные участки и возникает разность потенциалов, т.е. формируются микрогальванопары. С учетом того, что бетон имеет достаточно высокую пористость, вероятность проникновения к поверхности арматурной стали кислорода – деполяризатора катодного процесса – весьма высока.

Нарушение пассивной пленки, защищающей металл, возможно по следующим причинам:

- 1) уменьшение рН поровой жидкости до величин ниже 11,8;
- 2) проникновение к поверхности стали агрессивных хлорид-ионов;
- 3) ускорение анодных процессов растворения стали.

Если первая и третья причины сами являются следствиями рассмотренного выше повышения проницаемости бетона, то вторая – это первопричина данного вида коррозии, возникающая, в частности, за счет попадания хлорид-ионов в бетон в составе заполнителей, а также противогололедных реагентов. В некоторых случаях играет роль и применение при производстве бетона ускорителей твердения – хлорсодержащих добавок. Поэтому количественный анализ хлорид-ионов в составе бетонного камня необходим для оценки скорости протекания коррозионных процессов и принятия соответствующих мероприятий по обеспечению долговечности транспортных сооружений.

К трудностям количественного анализа в данном случае следует отнести обеспечение полного перевода хлорид-ионов в раствор, а также селективность и высокую чувствительность метода, поскольку в анализируемых объектах содержание хлорид-ионов возможно на уровне сотых и тысячных долей процента, а получаемые при подготовке аналитических проб кислотные вытяжки содержат концентрированные растворы солей кальция, алюминия и других металлов.

При оценке содержания хлорида в свежем и затвердевшем бетоне наиболее популярен метод Воларда [8], согласно которому общее количество хлоридов определяют растворением пробы в азотной кислоте, фильтрованием и титрованием AgNO_3 с использованием хлорид-селективных электродов.

Разложение проб проводили в соответствии с рекомендациями [9] путем обработки навески измельченного образца массой до 22 г раствором HNO_3 (приливали 100 см³ кислоты 1:10) при комнатной температуре. В некоторых случаях наблюдалось бурное выделение углекислого газа. Полученный кислый раствор отфильтровывали и доводили объем до 100 см³ водой в мерной колбе. Для анализа использовали аликвоты полученных растворов.

При выборе методики анализа были испытаны три способа его осуществления: прямое титрование стандартным раствором азотнокислого серебра с использованием хромата калия в качестве цветного индикатора [10], обратное титрование избытка нитрата серебра роданидом калия по Фольгарду [11] и потенциометрическое титрование [12, 13].

Анализ следовых количеств хлорид-ионов первыми двумя методами из-за значительной ошибки в определении конечной точки титрования оказался практически невозможным.

При проведении потенциометрического титрования применяли сульфидно-серебряный ионоселективный электрод фирмы Cytur и специально изготовленный капиллярный серебряный электрод сравнения.

В качестве титранта использовали раствор нитрата серебра с концентрацией 0,005 М. Для титрования применяли ячейку объемом 50 см³ и автоматическую микробюретку с ценой деления 0,02 см³. Ячейку ставили на магнитную мешалку, приливали аликвотный объем раствора, содержащего хлориды, помещали в раствор сереброселективный и капиллярный электроды. В капиллярный электрод засасывали раствор, обеспечивающий электрический контакт, и начинали титрование путем приливания титранта порциями по 0,1 см³. После каждого добавления титранта потенциал индикаторного электрода регистрировали с помощью иономера И-130. Определение эквивалентного объема титранта вели путем расчета первой производной от потенциала по объему прилитого AgNO_3 .

Ниже приведены данные по содержанию хлорид-ионов в исследованных образцах бетона мостовых конструкций, отобранных при обследовании транспортных сооружений на территории Тверской области:

№	Навеска, г	Содержание Cl ⁻ , %	№	Навеска, г	Содержание Cl ⁻ , %
1	13,89	0,0077	13	5,44	0,0197
2	9,74	0,0328	14	7,65	0,0093
3	14,55	0,0147	15	9,89	0,0108
4	18,34	0,0077	16	18,14	0,0196
5	12,72	0,0084	17	6,20	0,0458
6	14,45	0,0270	18	10,16	0,0105
7	14,78	0,0096	19	11,61	0,0122
8	11,77	0,0081	20	9,59	0,0481
9	14,28	0,1040	21	12,55	0,0113
10	20,22	0,0053	22	8,04	0,0133
11	22,66	0,0439	23	12,25	0,0145
12	11,64	0,0092	24	12,88	0,0083

Таким образом, в ряде исследованных образцов, отобранных при обследовании транспортных сооружений на территории Тверской области, содержание хлорид-ионов составляет более 0,1 %, что представляет определенную угрозу сохранности стальной арматуры в железобетоне и долговечности сооружений и требует применения соответствующих мер по защите этих конструкций от коррозии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Петрик И.Ю., Губарь В.Н., Корниенко С.В. Коррозионная стойкость бетона с высоким содержанием золы-уноса ТЭС // *Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры*. 2017. № 4 (126). С. 103–107.
2. Розенталь Н.К., Степанова В.Ф., Чехний Г.В. Бетоны высокой коррозионной стойкости и нормирование их характеристик // *Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века*. 2017. № 3-4. С. 14–19.
3. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М., Толыпин Д.А. Сравнительная стойкость бетонов с заполнителем различных размеров и без него // *Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова*. 2017. № 11. С. 43–47.
4. Бруссер М.И., Подмазова С.А. Проектирование составов тяжелого и мелкозернистого бетона. Пути развития // *Бетон и железобетон*. 2021. № 2 (604). С. 3–7.
5. Соловьева В.Я., Степанова И.В., Соловьев Д.А., Ершиков Н.В. Бетон повышенной коррозионной стойкости для транспортного строительства // *Транспортное строительство*. 2019. № 3. С. 20–22.
6. Соловьева В.Я., Соловьев Д.А., Масленникова Л.Л., Абу-Хасан Махмуд, Степанова И.В., Ершиков Н.В., Бойкова Т.И., Макаров В.В., Касаткин С.П. Физико-химические основы процессов твердения инновационного бетона для дорожных покрытий // *Естественные и технические науки*. 2017. № 2. С. 150–155.

7. Сафаров К.Б., Степанова В.Ф., Фаликман В.Р. Влияние механоактивированной низкокальциевой золы-уноса на коррозионную стойкость гидротехнических бетонов Рогунской ГЭС // *Строительные материалы*. 2017. № 9. С. 20–24.
8. Рамачандран В., Фельдман Р., Бодуэн Дж. Наука о бетоне. М.: Стройиздат. 1986. 278 с.
9. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. М.: Химия. 1984. 428 с.
10. Фритц Дж., Шенк Г. Количественный анализ. М.: Мир. 1978. 557 с.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Л.: Химия. 1965. 975 с.
12. Юинг Г. Инструментальные методы анализа. М.: Мир. 1989. 608 с.
13. Агасян П.К., Никоваева Е.Р. Основы электрохимических методов анализа (потенциометрические методы). М.: МГУ. 1986. 196 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

БЕЛОВ Владимир Владимирович – советник РААСН, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных изделий и конструкций, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

ЛУЦИК Владимир Иванович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии полимеров, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: vlutsik@list.ru

ЧУРСАНОВ Юрий Валентинович – кандидат химических наук, доцент, ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический университет», 170026, г. Тверь, наб. Аф. Никитина, д. 22. E-mail: yury.chursanov@yandex.ru

БИБЛИОГРАФИЧЕСКАЯ ССЫЛКА

Белов В.В., Луцик В.И., Чурсанов Ю.В. Выбор методики и количественное определение содержания хлорид-ионов в образцах бетона мостовых конструкций // Вестник Тверского государственного технического университета. Серия «Строительство. Электротехника и химические технологии». 2021. № 4 (12). С. 89–95.

METHOD SELECTION AND QUANTIFICATION CONTENT OF CHLORIDE IONS IN CONCRETE SAMPLES OF BRIDGE STRUCTURES

V.V. Belov, V.I. Lutsik, Yu.V. Chursanov
Tver State Technical University (Tver)

Abstract. The paper considers the choice of methodology and quantitative determination of chloride ion content in concrete samples of bridge structures and other transport facilities, which are subject to increased requirements for corrosion resistance and durability. The violation of the passive film protecting the metal reinforcement in reinforced concrete is largely possible due to the penetration of aggressive chloride ions to the steel surface. Therefore, timely monitoring of chloride ion content in concrete samples of bridge structures is necessary to ensure the effective operation of these critical engineering structures.

Keywords: chloride ions, concrete, reinforcement corrosion, bridge structures.

REFERENCES

1. Petrik I.Yu., Gubar V.N., Kornienko S.V. Corrosion resistance of concrete with a high content of ash-fly ash TPP. *Vestnik Donbasskoj nacional'noj akademii stroitel'stva i arhitektury*. 2017. No. 4 (126), pp. 103–107. (In Russian).
2. Rosenthal N.K., Stepanova V.F., Chekhniy G.V. High corrosion resistance concretes and normalization of their characteristics. *Stroitel'nye materialy, oborudovanie, tekhnologii XXI veka*. 2017. No. 3-4, pp. 14–19. (In Russian).
3. Rakhimbayev Sh.M., Tolykina N.M., Tolykin D.A. Comparative resistance of concrete with and without aggregate of various sizes. *Vestnik BGTU im. V.G. Shuhova*. 2017. No. 11, pp. 43–47. (In Russian).
4. Broussier M.I., Podmazova S.A. Design of traction and fine concrete compositions. Development routes. *Beton i zhelezobeton*. 2021. No. 2 (604), pp. 3–7. (In Russian).
5. Solovyova V.Ya., Stepanova I.V., Solovyov D.A., Yershikov N.V. Concrete of increased corrosion resistance for transport construction. *Transportnoe stroitel'stvo*. 2019. No. 3, pp. 20–22. (In Russian).
6. Solovyova V.Ya., Maslennikova L.L., Abu-Hassan Makhmud, Stepanova I.V., Yershikov N.V., Boykova T.I., Makarov V.V., Kasatkin S.P. Physico-chemical foundations of hardening processes of innovative concrete for road surfaces. *Estestvennyye i tekhnicheskie nauki*. 2017. No. 2, pp. 150–155. (In Russian).
7. Safarov K.B., Stepanova V.F., Falikman V.R. The influence of fur-activated low-calcium fly ash on the corrosive drain-bone of hydraulic concrete of the Rogun hydroelectric station. *Stroitel'nye materialy*. 2017. No. 9, pp. 20–24. (In Russian).
8. Ramachandran V., Feldman R., Baudouin J. *Nauka o betone [The science of concrete]*. Moscow: Stroyizdat. 1986. 278 p.
9. Bock R. *Metody razlozheniya v analiticheskoj himii [Decomposition methods in analytical chemistry]*. Moscow: Chemistry. 1984. 428 p.
10. Fritz J., Schenk G. *Kolichestvennyj analiz [Quantitative analysis]*. Moscow: World. 1978. 557 p.
11. Charlo G. *Metody analiticheskoj himii [Methods of analytical chemistry]*. Leningrad: Chemistry. 1965. 975 p.
12. Ewing G. *Instrumental'nye metody analiza [Instrumental methods of analysis]*. Moscow: World. 1989. 608 p.
13. Aghasyan P.K., Nikovaeva E.R. *Osnovy elektrohimicheskikh metodov analiza (potenciometricheskie metody) [Fundamentals of electrochemical methods of analysis (potentiometric methods)]*. Moscow: Moscow State University. 1986. 196 p.

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

BELOV Vladimir Vladimirovich – Adviser of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences, Doctor of Technical Sciences, Professor, Head of the Department of Building Materials and Structures, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vladim-bel@yandex.ru

LUTSIK Vladimir Ivanovich – Doctor of Chemical Sciences, Head of Department of Chemistry and Technology of Polymers, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: vlutsik@list.ru

CHURSANOV Yury Valentinovich – Candidate of Chemical Sciences, Associate Professor of Department of Chemistry and Technology of Polymers, Tver State Technical University, 22, embankment of Af. Nikitin, Tver, 170026, Russia. E-mail: yury.chursanov@yandex.ru

CITATION FOR AN ARTICLE

Belov V.V., Lutsik V.I., Chursanov Yu.V. Method selection and quantification content of chloride ions in concrete samples of bridge structures // Vestnik of Tver State Technical University. Series «Building. Electrical engineering and chemical technology». 2021. No. 4 (12), pp. 89–95.

УДК 66.022.3

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ СУПЕРПЛАСТИФИКАТОРОВ
НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕТИЛЕННАФТАЛИНСУЛЬФОКИСЛОТ
И ПОЛИКАРБОКСИЛАТНЫХ ЭФИРОВ**

Ю.Ю. Курятников

Тверской государственной технической университет (г. Тверь)

© Курятников Ю.Ю., 2021

Аннотация. В статье представлены результаты экспериментальных исследований по определению эффективности суперпластификаторов на основе сульфированных меламинформальдегидов, сульфированных нафталинформальдегидов и поликарбоксилатных эфиров. Описаны механизмы их действия.

Ключевые слова: суперпластификатор, химическая добавка, технические лигно-сульфонаты, сульфированные меламинформальдегиды, сульфированные нафталинформальдегиды, водоредуцирующий эффект.

DOI: 10.46573/2658-7459-2021-4-95-100

ВВЕДЕНИЕ

Уже более полувека известны пластификаторы, а в последние десятилетия супер- и гиперпластификаторы – эффективные добавки, позволяющие в широких пределах регулировать удобоукладываемость бетонных смесей, прочность, водонепроницаемость, морозостойкость и другие свойства бетона. В настоящее время можно выделить три основных класса пластифицирующих добавок, используемых в промышленности строительных материалов: соединения на основе технических лигносульфонатов; сульфированные меламинформальдегид или нафталинформальдегид; поликарбоксилатные эфиры (ПКС).

Добавки первых двух классов обладают линейной молекулярной структурой (рис. 1, 2), и их условно можно отнести к предыдущему поколению пластификаторов. Механизм действия этих добавок основывается на электростатическом отталкивании за счет хемосорбции молекул пластификатора на поверхности частиц цементного клинкера и образования двойного электрического слоя, что приводит к смещению значений ζ -потенциала в более электроотрицательную область и способствует диспергированию системы (рис. 3). Однако через короткое время с ростом продуктов гидратации на поверхности зерен цемента происходит резкое ухудшение его диспергирующей способности и, как следствие, ухудшение подвижности бетонной смеси.