

10. Олейник, А.Я. Расчёт биофильтров с вращающейся загрузкой / А.Я. Олейник, И.М. Чёрный // Водоснабжение и санитарная техника. – 1989. – № 3. – С. 24–26.
11. Яковлев, С.В. Биохимические процессы в очистке сточных вод / С.В. Яковлев, Т.А. Карюхина. – М.: Стройиздат, 1980. – 200 с.
12. Феофанов, Ю.А. Исследования биореактора с оживленным слоем загрузки для очистки сточных вод / Ю.А. Феофанов, Е. Райцзыкова // Человек-труд-экология: тезисы докл. Всесоюз. науч.-практ. конф. – Волгоград, 1990. – С. 152–153.
13. Демидов, О.В. Интенсификация процесса биологической очистки сточных вод / О.В. Демидов, И.В. Скирдов // Водоснабжение и санитарная техника. – 1996. – № 3. – С. 16–18.

Материал поступил в редакцию 22.05.2018

VOLKOVA G.A, STOROZHUK N.Y. Intensification of the process of biological treatment of waste waters of milk processing enterprises

In the article the questions of intensification of the processes of biochemical destruction of the contaminants contained in sewage waters of milk processing enterprises with the help of biocenosis grown in aerobic, anaerobic or anoxic conditions are considered.

УДК 691.544:666.

Ступень Н. С.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ГРУНТОВЫХ ВОД НА СТЕПЕНЬ КОРРОЗИИ БЕТОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Введение. Подземные (грунтовые) воды определенного состава могут оказывать разрушительное воздействие на различные строительные материалы, в том числе на бетонные сооружения и железобетонные конструкции. Эта разрушительная способность воды получила название агрессивности. Различают следующие виды агрессивности воды: углекислотная, выщелачивающая, общекислотная, сульфатная, магниезальная, кислородная.

Углекислотная агрессивность состоит в разрушении бетона в результате растворения карбоната кальция CaCO_3 под действием агрессивной углекислоты. Вода будет проявлять углекислотную агрессивность тогда, когда содержание в ней свободной углекислоты будет больше, чем необходимо для равновесия с твердым углекислым кальцием.

Выщелачивающая агрессивность обусловлена выщелачиванием (растворением) карбоната кальция и вымыванием из бетона гидроксида кальция. При малых концентрациях карбоната кальция в воде часть карбоната кальция бетона переходит в раствор через гидрокарбонатную стадию – $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Выщелачивающая агрессия определяется величиной временной жесткости, которая зависит от концентрации гидрокарбонат-ионов HCO_3^- , проявляется в ультрамягких или мягких водах, в которых находится минимальное содержание ионов HCO_3^- . Ультрамягкие воды способны выщелачивать карбонаты до момента создания равновесия между карбонатами и гидрокарбонатами.

Общекислотная агрессивность воды зависит от содержания в воде свободных водородных ионов и определяется величиной pH. Особенно активны воды с $\text{pH} < 5$. Кислая среда является активным растворителем для карбонатов, опасна для железобетонных конструкций.

Сульфатная агрессивность имеет место при высоком содержании ионов SO_4^{2-} , в результате чего, в случае проникновения воды в цементный клинкер, при кристаллизации образуются соли, образование которых сопровождается резким увеличением объема.

Магниезальная агрессивность возникает при высоких содержаниях иона Mg^{2+} , предельно допустимое количество которого колеблется в зависимости от сортов цемента, условий и конструкции сооружения и от содержания SO_4^{2-} .

Кислородная агрессивность вызывается содержащимся в воде растворенным кислородом и проявляется преимущественно по отношению к стальной арматуре в железобетонных конструкциях.

Степень агрессивности среды – понятие относительное по отношению к бетону. Среда может быть агрессивной по отношению к бетону на портландцементе и неагрессивной по отношению к бетону такого же состава на глинозёмистом или шлакопортландцементе. Степень агрессивности грунтовых вод будет различна по отношению к бетонам разной плотности. Для выявления степени агрессивности воды по отношению к цементному камню необходимо, прежде всего, установить, находится ли исследуемая вода в химическом равновесии с карбонатом кальция цементного клинкера бетона. Если равновесие достигнуто, то вода неагрессивна. Если нет, то вода агрессивна

на, и она, стремясь достигнуть равновесия, растворяет определенное количество карбоната кальция (переводя его в гидрокарбонат), затрачивая на это часть свободной углекислоты.

При наличии в грунтовых водах растворенных солей коррозия цементного клинкера может происходить под действием как катионов металла, так и кислотных остатков. Поскольку жидкая фаза затвердевшего бетона содержит в основном ионы Ca^{2+} и OH^- , характер действия катионов соли будет определяться их способностью взаимодействовать с анионами OH^- , а характер действия анионов соли – их способностью взаимодействовать с катионами Ca^{2+} . Коррозионный эффект будет также зависеть от свойств образующихся при этом продуктов (растворимые, нерастворимые, кристаллизующиеся с увеличением в объеме).

Исследование химического состава грунтовых вод промышленных районов Полесья, показало, что у них повышенное содержание различных катионов и анионов.

По химическому составу можно выделить следующие главные группы грунтовых вод: сульфатно-натриевая (или калиевая), гидрокарбонатно-натриевая (или калиевая), сульфатно-кальциевая, гидрокарбонатно-кальциевая [1]. Количество ионов кальция в грунтовых водах очень часто меньше суммарного содержания ионов калия и натрия.

По предложениям К. Е. Питьевой [2] подземные воды можно разделить на четыре группы с различной степенью минерализации. Первая группа – пресные воды со степенью минерализации < 1 г/л. Это преимущественно гидрокарбонатные кальциево-магниевые воды. Вторая группа – слабоминерализованные воды 1–10 г/л. Подземные воды этой группы включают гидрокарбонатный, сульфатный и хлоридный типы по анионам и кальциевый, магниевый, натриевый тип по катионам. В третью группу входят минерализованные воды со степенью минерализации 10–30 г/л. Эти воды хлоридного типа по анионам и натриевого по катионам. Четвёртая группа включает воды со степенью минерализации более 30 г/л, они относятся к хлоридному типу по анионам и к натриевому, кальциевому, магниевому по катионам. Предельное содержание иона HCO_3^- зависит от того, с какими катионами связан сульфат-ион. Содержание ионов HCO_3^- в грунтовых водах невелико. В пресных грунтовых водах при минерализации 5–6 г/л может быть до 0,5–0,6 г/л ионов HCO_3^- .

Основным типом грунтовых вод на большей части территории стран СНГ является сульфатно-гидрокарбонатная вода, которая содержит катионы Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также анион хлора Cl^- [3].

Целью нашей работы является изучение влияния химического состава грунтовых вод на устойчивость бетонных композиций.

Для исследования процессов коррозии использовали портландцемент марки 500. Его химический состав следующий (в % по массе): SiO_2 – 44,4 %; Al_2O_3 – 4,87 %; Fe_2O_3 – 4,89 %; CaO – 64,70 %; MgO – 1,67 %; SO_3 – 2,25 %.

Исследования проводили на образцах цементного камня ($v/c = 0,4$) – кубиках размером $2 \times 2 \times 2$ см. После распалубки (через сутки)

Ступень Нонна Степановна, к. т. н., доцент, доцент кафедры химии Брестского государственного университета им. А.С. Пушкина. Беларусь, БрГУ им. А.С. Пушкина, 224016, г. Брест, б-р Космонавтов, 21.

образцы твердели 28 суток в дистиллированной воде. Затем образцы погружали на рифленные прокладки в эксикаторы с раствором агрессивной среды определенного состава в количестве 1 литр.

Необходимо было подобрать составы сульфатно-гидрокарбонатных агрессивных сред, сходных с составом природных грунтовых вод.

Для приготовления агрессивных растворов использовали сульфаты, хлориды и гидрокарбонаты магния и кальция марок ЧДА. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO_4^{2-}) – 1,5 г/л, 12 г/л, 20 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей. Концентрация растворов по иону HCO_3^- : 0,085 г/л, 0,171 г/л, 0,342 г/л, 0,512 г/л приняты как наиболее характерные для грунтовых вод на территории Республики Беларусь и стран СНГ. Ион магния встречается в подземных водах в сравнительно небольших количествах и редко является преобладающим катионом. Магний участвует в формировании вторичных минералов (силикатов магния, доломитов и др.), он легко усваивается растительными организмами, участвует в фотосинтезе, обменных процессах и т. п., обладает высокой адсорбционной способностью. Концентрация ионов магния Mg^{2+} принята в диапазоне от 1,00 до 20,00 мг/л.

В исследованиях использовали кинетический метод, который основан на данных о поглощении ионов SO_4^{2-} исследуемыми образцами из сульфатного раствора [4]. Кинетические методы в короткий срок позволили получить данные о химических процессах, происходящих в изучаемой системе в присутствии катионов магния и кальция при определенных концентрациях ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- . Накопление в образцах новообразований, содержащих сульфат- и гидрокарбонат-ионы, определяли химическим анализом твердой фазы. Продукты новообразований исследовали рентгенофазовым анализом.

Сущность исследований сводится к определению аналитическими методами изменения концентраций ионов SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} в процессе взаимодействия раствора с минералами цемента в испытуемых образцах.

Одним из показателей агрессивности пресных вод является жесткость, которая определяется наличием солей кальция и магния.

Известно, что карбонатная (временная) жесткость грунтовых вод полезна для стойкости бетона. Гидрокарбонаты кальция и магния могут реагировать с гидроксидом кальция цементного клинкера и образовывать труднорастворимые карбонаты. Чем меньше карбонатная жесткость, тем выше способность воды растворять компоненты цементного клинкера.

Карбонизированный слой, образовавшийся на цементном камне, малорастворим и значительно замедляет диффузию гидроксида кальция в окружающую водную среду (выщелачивание), снижается проницаемость вплоть до полного прекращения фильтрации воды. Поэтому карбонизация приводит к значительному повышению стойкости бетона. Очень мягкая вода является агрессивной по отношению к бетонным смесям.

Постоянная жесткость воды обусловлена наличием хлоридов и сульфатов кальция и магния. Как известно, наличие сульфат-ионов в грунтовых водах вызывает образование гидросульфалоюмината кальция (сульфатная коррозия цементного клинкера). Присутствие хлорид-ионов при определенных концентрациях могут усилить сульфатную коррозию цементного камня, а также вызвать коррозию стальной арматуры. Но ионы, присутствующие в грунтовых водах, адсорбируются на поверхности силикатных материалов цементного клинкера с различной скоростью в зависимости от их свойств. Таким образом, общая жесткость грунтовых вод с одинаковым количественным показателем может по-разному влиять на бетон, если вода отличается по качественному составу катионов.

Ранее установлено, что коррозионные процессы в цементном клинкере под действием сульфатных агрессивных вод идут более интенсивно на начальных стадиях (1–3 месяца), а затем идет торможение процессов во времени, вероятно, связанное с образованием на поверхности слоя продуктов коррозии в твердой фазе. Повышение концентрации агрессивных компонентов приводит, с одной стороны, к увеличению скорости коррозии, а с другой – к более интенсивному образованию слоя продуктов коррозии, который выполняет защитную функцию [5].

С повышением концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде действуют два противоположных процесса: с одной стороны, с

ростом концентрации сульфат-иона в агрессивной среде возрастает кристаллизация гипса за счет увеличения содержания иона SO_4^{2-} , одновременно с ионами кристаллизующегося гипса. Этот процесс способствует формированию мелкокристаллического слоя продуктов коррозии низкой диффузионной проницаемости. С другой стороны, в присутствии сульфатов кальция и магния увеличивается растворимость гидроксида кальция и может увеличиваться растворимость гипса по сравнению с растворимостью этих соединений в воде, что способствует увеличению сульфатной коррозии. Такие процессы подтверждают данные рентгенофазового анализа. На рентгенограммах увеличивается содержание этtringита, появляется большое количество гипса, содержание монокальциевого гидросульфалоюмината и карбоната кальция значительно не изменилось по сравнению с контрольными образцами, не подвергавшимися воздействию агрессивных сред.

Экспериментально установлено, что в сульфатно-гидрокарбонатных растворах с концентрацией HCO_3^- от 1,4 до 1,8 мг-экв/л уменьшается растворение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из образцов по сравнению со скоростью растворения в сульфатной среде. Анализ экспериментальных данных позволяет сделать вывод, что растворимость CaO в растворах с концентрацией гидрокарбонат иона 1,4 мг-экв/л заметно понижается по сравнению с таковой в чисто сульфатной среде. При повышении концентрации с 1,4 до 5,6 мг-экв/л интенсивность процесса выщелачивания CaO уменьшается, но в меньшей степени. При дальнейшем повышении концентрации иона HCO_3^- до 8,4 мг-экв/л скорость выщелачивания почти не изменяется (концентрация гидрокарбонат-ионов 5,6 достаточна для этого) [5]. В сульфатно-гидрокарбонатных растворах в присутствии катиона Mg^{2+} выщелачивание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из исследуемых образцов почти не уменьшается по сравнению с таковым в сульфатных средах. Таким образом, присутствие гидрокарбонат ионов снижает коррозию цементного камня при наличии в агрессивной среде катиона кальция и не влияет на течение процессов коррозии в среде, содержащей катионы магния.

Исследование влияния вида катиона, определяющего жесткость воды, на скорость и степень сульфатной коррозии цементного камня показало, что ионы магния более агрессивны по отношению к бетону, чем ионы кальция (таблицы 1 и 2).

Таблица 1 – Количество поглощенных сульфат-ионов образцами цементного камня в растворах сульфата кальция различной концентрации

Продолжительность исследований, сутки	Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от концентрации иона SO_4^{2-} в мл/л			
	1500	5000	12000	20000
30	0,61	1,36	3,82	4,40
60	0,79	1,92	4,48	4,98
90	0,97	2,87	5,40	7,05
120	1,81	3,85	7,57	9,48

Таблица 2 – Количество поглощенных сульфат-ионов образцами цементного камня в растворах сульфата магния различной концентрации

Продолжительность исследований, сутки	Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от концентрации иона SO_4^{2-} в мл/л			
	1500	5000	12000	20000
30	0,91	2,56	4,56	6,46
60	1,82	4,78	5,08	7,08
90	4,31	5,87	8,74	8,78
120	6,22	6,85	9,97	11,98

Ранее было установлено, что временная (гидрокарбонатная) жесткость грунтовых вод, обусловленная наличием в воде гидрокарбонатов кальция, уменьшает выщелачивание гидроксида кальция, а также скорость и степень сульфатной коррозии в цементном клинкере. Наличие сульфатов кальция и магния (постоянная жесткость) в

грунтовых водах обуславливают выщелачивание гидроксида кальция и сульфатную коррозию цементного клинкера [6].

Обычно в грунтовых водах преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70 %); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60 %. В поверхностные воды магний поступает в основном за счет процессов химического выветривания и растворения доломитов, мергелей и других минералов. Значительные количества магния могут поступать в водные объекты со сточными водами металлургических, силикатных, текстильных и других предприятий. В речных водах содержание магния обычно колеблется от нескольких единиц до десятков миллиграммов в 1 дм³.

Жесткость грунтовых вод, обусловленная солями магния, вызывает магниезильную и усиливает сульфатную коррозию в бетонных композициях.

Результаты исследований сульфатной коррозии при разных концентрациях ионов магния в агрессивной среде представлены в таблицах 3 и 4.

Таблица 3 – Количество поглощенных сульфат-ионов образцами цементного камня в растворах сульфата магния различной концентрации ионов магния

Продолжительность исследований, сутки	ис-	Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от содержания ионов Mg ²⁺ , в мг/л			
		1,00	5,00	10,00	20,0
30		0,31	0,54	3,56	6,67
60		0,32	0,58	4,08	7,88
90		0,36	0,67	6,87	8,98
120		0,37	0,89	8,03	12,98

Таблица 4 – Количество поглощенных сульфат-ионов образцами цементного камня в растворах хлорида и сульфата магния различной концентрации ионов магния

Продолжительность исследований, сутки	ис-	Количество поглощенного иона в % от массы цемента в реакционном слое в зависимости от содержания иона Mg ²⁺ , мг/л			
		1,00	5,00	10,00	20,00
30		0,22	0,44	2,56	3,67
60		0,30	0,88	2,60	4,08
90		0,35	0,57	3,20	4,93
120		0,35	0,59	3,90	5,08

Анализ экспериментальных данных показал, что присутствие катиона магния в реакционных средах увеличивает количество поглощенных сульфат-ионов на всех сроках твердения цемента. Но следует отметить, что концентрация ионов магния в пределах от 0,1 до

Таблица 5 – Количество растворенного CaO в растворах сульфата магния

Содержание CaO, %	Количество растворенного CaO (%), от первоначального содержания						
	В воде	В растворах сульфата магния с содержанием ионов магния Mg ²⁺ , мг/л					
		0,1	0,5	1,0	3,0	4,0	5,0
65,50	1,58	0,56	0,50	0,42	0,36	0,28	0,25
60,53	1,65	0,59	0,53	0,43	0,37	0,28	0,27
58,20	1,82	0,63	0,59	0,55	0,45	0,31	0,30
55,35	1,87	0,65	0,61	0,58	0,49	0,33	0,31

1,00 мг/л не опасна для цементного клинкера, что свидетельствует о незначительном поглощении сульфат-ионов образцами из агрессивной среды. В присутствии хлорид-ионов снижается скорость и степень сульфатной коррозии цементного клинкера.

Присутствие ионов магния в грунтовых водах опасно, т. к. может привести к большим напряжениям в бетоне и, в конечном итоге, к его разрушению. Можно предположить, что в результате реакций обмена происходит замещение ионов Ca²⁺ в бетоне ионами Mg²⁺ из воды (таблица 5). Гидроксид магния имеет меньшую растворимость, чем гидроксид кальция, и в порах бетона происходит образование рыхлого осадка и образование гипса.

Соли магния могут взаимодействовать с составными частями цементного камня, в результате чего цементный камень превращается в рыхлую массу в результате магниезильной коррозии.

Закключение. Агрессивность грунтовых вод по отношению к бетонным композициям определяется взаимным влиянием катионов и анионов друг да друга. Установлено, что гидрокарбонат-ионы не агрессивны в присутствии катионов кальция и агрессивны в присутствии катионов магния. Наличие сульфатов кальция и магния в грунтовых водах обуславливают выщелачивание гидроксида кальция и сульфатную коррозию цементного клинкера. Ионы магния могут вызывать магниезильную коррозию цементного клинкера, а в присутствии сульфат-ионов – усиливают сульфатную коррозию в бетонных композициях.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. 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.
2. Питьева, К.Е. Гидрохимия / К.Е. Питьева. – М.: Наука, 1971. – 273 с.
3. Шестаков, В. М. Геогидрология / В.М. Шестаков, С.П. Поздняков. – М.: Академкнига, 2003. – 176 с.
4. 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.
5. Цымбалюк, В.Н. Влияние хлоридов на скорость химических процессов в системе в сульфатно-гидрокарбонатных средах / В.Н. Цымбалюк, Н.С. Ступень // Научно-технические и экологические проблемы природопользования: сб. матер. Межд. научно-практ. конф. – Брест, 2012. – С. 190–193.
6. Ступень, Н.С. Исследование агрессивных сред, вызывающих коррозию бетонных и железобетонных конструкций / Н.С. Ступень // Природнае 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.

Материал поступил в редакцию 21.03.2018

STUPEN N.S. Influence of the chemical composition of groundwater on the degree of corrosion of concrete compositions

The article considers the mutual influence of ground water cations and anions on the corrosion rate of cement clinker of concrete compositions. It is established that the bicarbonate ions are nonaggressive in the presence of calcium cations and aggressive in the presence of magnesium cations. The presence of sulphates of calcium and magnesium in groundwater due to the leaching of calcium hydroxide and sulfate corrosion of cement clinker. Magnesium ions can cause magnesia corrosion of cement clinker, and in the presence of sulfate ions – increase sulphate corrosion in concrete compositions.