

Методы биоиндикации являются важными в проведении локального экологического мониторинга. Какой бы современной ни была аппаратура для контроля загрязнения и определения вредных примесей в окружающей среде, она не может сравниться со сложно устроенным «живым прибором», реагирующим на те или иные изменения, отражающим воздействие всего комплекса факторов, включая сложные соединения различных ингредиентов.

Биоиндикация основана на тесной взаимосвязи живых организмов с условиями среды, в которой они обитают. Изменения этих условий может привести к исчезновению определенных видов организмов, наиболее чувствительных к этим показателям, появлению других, для которых такая среда будет оптимальной [3].

Существуют также «виды-универсалы», обладающие высокой экологической пластичностью и способные переносить значительные колебания степени загрязненности водоёма. Понятно, что такие виды не представляют интереса для биоиндикации.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Об утверждении Типовой инструкции о порядке организации и ведения локального мониторинга окружающей среды на отдельном предприятии, в организации, учреждении: приказ Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 1 декабря 1999 г. №368.
2. Израэль, Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. – Л.: Гидрометеониздат, 1979. – 376 с.
3. Мелехова, О.П. Биологический контроль окружающей среды: учеб. пособие для студентов высш. учеб. заведений / О.П. Мелехова, Е.И. Сарапульцева – М.: Издательский центр «Академия», 2010. – 288 с.

УДК 691.544: 666.941.2

Н.С. СТУПЕНЬ

Учреждение образования «Брестский государственный университет имени А.С. Пушкина», г. Брест

СУЛЬФАТНАЯ КОРРОЗИЯ В КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИД И ФОСФАТ-ИОНОВ

Studied the influence of chloride, sulphate and phosphate-ions on the degree of leaching of calcium hydroxide in the system $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. It is experimentally established that in the concentrations of sulphate-ions up to 5 g/l and in the ratio of $\text{SO}_4^{2-}:\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^-$ 1:2:1 degree of leaching of calcium hydroxide in the system does not lead to corrosion processes in the system.

Введение

Исследование грунтовых вод промышленных районов Полесья показало повышенную концентрацию различных катионов и анионов. Наиболее характерным для многих регионов Беларуси является повышенное содержание в подземных водах железа и марганца, наблюдается дефицит фтора и иода.

Химический состав грунтовых вод оказывает существенное влияние на устойчивость бетонных и железобетонных конструкций.

Из всех анионов, находящихся в грунтовых водах, для бетонных и железобетонных конструкций самыми агрессивными являются хлорид-ионы. Ранее было изучено совместное влияние сульфат- и хлорид-ионов, сульфат и фосфат-ионов на коррозионную устойчивость цементного клинкера и стальной арматуры к коррозионным процессам [1, 2].

Целью исследований является изучение влияния хлорид-ионов на устойчивость цементного клинкера, модифицированного фосфатными добавками, в агрессивной сульфатной среде.

Методика и объекты исследования

Для исследования процессов выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ использовали цемент марки 500. Исследования проводили на образцах цементного камня ($v/c=0,4$) – кубиках $2 \times 2 \times 2$ см. После распалубки (через сутки) образцы твердели в течение 28-ми суток в дистиллированной воде.

Для приготовления растворов агрессивной среды использовали сульфат натрия, хлорид натрия марки ЧДА. В качестве модифицирующей добавки использовали фосфат натрия. Концентрации растворов сульфата (в пересчёте на ион SO_4^{2-}) – 5, 10 и 15 г/л приняты из соображений ускоренного получения исследуемых зависимостей.

Количественное определение водорастворимых ионов кальция проводили методом комплексонометрического титрования с трилоном Б, в присутствии индикатора мурексида; определение хлорид-ионов – методом Мора; определение сульфат-ионов – гравиметрическим методом. В агрессивной среде образцы находились в течение 28 суток. Фазовый состав затвердевших образцов определяли рентгенофазовым анализом, минералогический состав – петрографическими исследованиями шлифов.

Результаты исследований

Ранее установлено, что модифицирование цементного клинкера фосфатом натрия увеличивает устойчивость цементных и бетонных композиций к действию агрессивной сульфатной среды. При небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) и соотношении концентраций сульфат- и фосфат-ионов $\text{SO}_4^{2-} : \text{PO}_4^{3-} = 1:1$ и $1:2$ уменьшается количество водорастворимых ионов кальция в системе. Положительное влияние фосфатов в значительной степени проявляется в стабилизации pH на уровне 11–12. В присутствии фосфатов структура цементного клинкера уплотняется за счет образования крупнокристаллических новообразований фосфата кальция и мелкокристаллических гидрофосфатов.

Присутствие хлорид-ионов, в общем, увеличивает агрессивность сульфатной среды по отношению не только к цементному клинкеру, но и по отношению к стальной арматуре.

Результаты определения количества ионов кальция в навесках образцов после действия агрессивной хлоридно-сульфатной среды представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Количество ионов кальция в навеске

Проба из вытж-ки образца, помещенного в р-р с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-} : \text{Cl}^- = 1:1$	Масса ионов Ca^{2+} в навеске, г	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в навеске	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в цементе	Масса CaO в навеске, г
Содержание сульфат ионов (SO_4^{2-}): 5 г/л	0,0215	3,15	14,11	0,060
10 г/л	0,013	2,10	9,41	0,036
15 г/л	0,01	1,8	8,06	0,028
20 г/л	0,0032	1,17	5,24	0,008

Анализ экспериментальных данных показал, что увеличение содержания сульфат-ионов в агрессивной среде способствует уменьшению содержания ионов кальция в навеске, что свидетельствует об увеличении степени выщелачивания гидроксида кальция. Определение содержания ионов кальция в жидкой агрессивной среде также показало, что с увеличением концентрации сульфат-ионов концентрация ионов кальция в среде увеличивается (таблица 2).

Таблица 2 – Количество водорастворимых ионов кальция в агрессивной среде

Проба агрессивной среды с соотношением ионов $PO_4^{3-} : Cl^- = 1:1$	Масса ионов Ca^{2+} в среде, г	Процентное содержание ионов Ca^{2+} в среде	Процентное содержание CaO в среде
Содержание сульфат ионов (SO_4^{2-}): 5 г/л	0,001	0,07	0,014
10 г/л	0,019	0,1	0,114
15 г/л	0,027	0,189	0,215
20 г/л	0,036	0,252	0,287

С увеличением концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде действуют два противоположных процесса. С одной стороны, с ростом концентрации сульфата в агрессивной среде возрастает кристаллизация $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ за счёт увеличения содержания иона SO_4^{2-} , одноимённого с ионами кристаллизующегося гипса [3]. Этот процесс способствует формированию мелкокристаллического слоя продуктов коррозии низкой диффузионной проницаемости. С другой стороны, в присутствии Na_2SO_4 увеличивается растворимость гидроксида кальция и может увеличиваться растворимость гипса по сравнению с растворимостью этих соединений в воде, что способствует увеличению скорости коррозии.

Жидкая фаза затвердевшего цемента представляет раствор гидроксида кальция концентрации, близкой к концентрации насыщенного раствора, и содержит незначительные количества кремнезёма, глинозёма и оксида железа (III). Снижение одного из компонентов, образующих гидросульфоалюминат кальция (CaO , Al_2O_3 , SO_3), исключает необходимое пресыщение жидкой фазы по этому компоненту.

Увеличение концентрации сульфат-ионов в агрессивной среде привело к резкому увеличению степени выщелачивания гидроксида кальция. Поэтому дальнейшие исследования системы проводили при соотношении фосфат- и хлорид-ионов 1:1, 2:1 и 1:2 при фиксированной концентрации сульфат-ионов 5 г/л.

Исследование фазового состава затвердевших образцов показало, что в структуре цементного клинкера с добавкой фосфата натрия присутствует крупнокристаллическая фаза ортофосфата кальция и мелкокристаллическая фаза гидрофосфата кальция. Данные рентгенофазового анализа подтверждаются исследованием шлифов образцов. Основную поверхность шлифа образцов с фосфатной добавкой составляют округлые зерна и их гроздевидные совокупности с четкими, а иногда размытыми границами. Зерна бесцветные, прозрачные с показателем преломления 1,70–1,71. Более размытые зерна имеют показатель преломления 1,65–1,67. Оптические характеристики и внешний вид этих кристаллов соответствуют фосфату и гидрофосфату кальция. Свободный (несвязанный) оксид кальция в образцах без добавки фосфата натрия содержится в клинкерах в количестве, обычно не превышающем 0,75–1%. Это свидетельствует о неполноте реакций образования силикатов кальция. Свободный оксид кальция

клинкере представлен в виде скоплений или отдельных округлых зерен, часто примерно одинакового с белитом размера; его трудно обнаружить в прозрачном шлифе клинкера, но он хорошо виден в полированном шлифе, так как благодаря округлой форме заметно выделяется на поверхности шлифа.

Установлено, что гидросульфоалюминат кальция образуется в неопасной форме, если концентрация всех компонентов, образующих это соединение (CaO , Al_2O_3 , SO_3), достаточно высока. Тогда гидросульфоалюминат кальция образуется в виде отдельных игл в поровом пространстве, благодаря чему структура цементного камня не разрушается, а уплотняется.

Содержание свободного оксида кальция в образцах с добавкой фосфата натрия, исходя из соотношения концентраций ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:2$, увеличивается примерно на 0,3%, а это влечет за собой увеличение степени выщелачивания, что, в свою очередь, приводит к снижению pH до 9,8. Такая слабощелочная среда является опасной для стальной арматуры в железобетонных конструкциях и может вызывать ее коррозию. Наоборот, при соотношении концентраций ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 2:1$ содержание свободного оксида кальция уменьшается, что способствует стабилизации pH на высоком уровне (таблица 3).

Таблица 3 – Значения pH водных вытяжек из образцов

Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:1$	Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 2:1$	Проба агрессивной среды с соотношением ионов $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:2$
11,8	12,0	9,7

Выводы

1. При небольших концентрациях сульфат-ионов (до 5 г/л) в агрессивной среде фосфатная добавка эффективна для уплотнения и упрочнения структуры цементного клинкера и способствует уменьшению количества водорастворимых ионов кальция в системе.
2. Присутствие хлорид-ионов в агрессивной сульфатной среде не оказывает отрицательно влияния при соотношениях $\text{PO}_4^{3-}:\text{Cl}^- = 1:1$ и $2:1$.
3. Степень выщелачивания гидроксида кальция незначительна в агрессивной сульфатной среде с концентрацией сульфат-ионов до 5 г/л и соотношении фосфат и хлорид-ионов $1:1$ и $1:2$.

СПИСОК ЦИТИРОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Ступень, Н.С. Исследование системы $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ионов SO_4^{2-} и HCO_3^- / Н.С. Ступень, Б.С. Шевченко, Ю.В. Вольгичук // Вєспік Брєсцкага унїверсітєта. Сер. прыродазн. навук. – 2003. – № 2. – С. 55–61.
2. Ступень, Н.С. Влияние хлоридов на степень выщелачивания гидроксида кальция в системе $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{H}_2\text{O}$ в сульфатной агрессивной среде / Н.С. Ступень, М.В. Лукашенко // Вєспік Брєсцкага унїверсітєта. Сер. прыродазн. навук. – 2008. – № 2. – С. 45–51.
3. 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.