

# ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

*Рахимбаев Ш.М., д-р техн. наук, проф.,  
Тольпина Н.М., канд. техн. наук, доц.*

*Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

## ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ТИПА ВЯЖУЩЕГО ДЛЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД ОРГАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ НА ОСНОВЕ ТЕОРИИ ГЕТЕРОГЕННЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

[tolypina.n@yandex.ru](mailto:tolypina.n@yandex.ru)

*Выбор типа цемента при специфических видах коррозии в органических средах, при сложных видах коррозии, когда применение эмпирических подходов непригодно, вызывает большие затруднения. Этот вопрос может быть решен на основе концепции кольматации, позволяющей теоретически обосновывать и выбирать типы цементов при различных видах агрессии. Показано, что во многих случаях имеется значительное сходство механизмов коррозии строительных материалов гидратационного твердения в органических и неорганических средах. В связи с этим предлагается обоснование выбора цемента на основе концепции кольматации для отдельных видов коррозии в органических средах. Рассмотрены особенности коррозии цементных систем при воздействии карбоновых, дикарбоновых, гидроксикарбоновых кислот, одно- и многоатомных спиртов, амидов и др. Показано, что самоторможение коррозионных процессов, обусловленное образованием малорастворимых продуктов коррозии, которые в основном кольматируют открытые поры строительного изделия, зависит от растворимости продуктов коррозии.*

***Ключевые слова:** растворимость, кольматация, портландцемент, тип вяжущего, органические вещества, коррозия.*

**Введение.** Одним из важнейших элементов первичной защиты бетонных сооружений от химической агрессии является правильный выбор типа цемента. Отечественными и зарубежными специалистами выполнена большая работа по выяснению сравнительной стойкости различных видов цементных систем в агрессивных средах, содержащих разные агрессивные компоненты [1–6]. Стойкие виды цементов для некоторых видов коррозии известны, хотя не все механизмы их полностью освещены в литературе.

Алексеев С.Н. и Розенталь Н.К. [3] при исследовании углекислотной коррозии установили, что при эксплуатации бетонов в водном растворе углекислоты необходимо использовать низкоосновные вяжущие типа ЦЕМ III и ЦЕМ IV, а в условиях углекислого газа – высокоосновные типа ЦЕМ I. Различия механизма углекислотной коррозии в зависимости от фазового состава среды, установленные этими авторами, хорошо объясняются явлениями кольматации. Это обусловлено тем, что в последнем случае, кроме геля кремнекислоты, при взаимодействии цементного камня с  $\text{CO}_2$  образуется большое количество кольматанта  $\text{CaCO}_3$ .

Такой подход можно отнести и к другим видам коррозии. В среде сероводорода независимо от его фазового состояния единственным

кольматантом является гель кремнекислоты, поэтому как в водных растворах  $\text{H}_2\text{S}$  (сточные воды, биологические объекты и т.д.), так и в газовой среде (химические, нефтехимические, газоперерабатывающие предприятия) необходимо использовать вяжущее типа ЦЕМ III и ЦЕМ IV [7, 8].

Изложенные особенности коррозии в  $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{CO}_2$  показывают необходимость концептуального подхода для выбора цемента при различных видах агрессии и механизмах коррозионных процессов.

Большие затруднения вызывает выбор типа цемента при специфических видах коррозии в органических средах, при сложных видах коррозии, когда применение эмпирических подходов непригодно. Необходима теоретическая концепция, позволяющая выбирать типы цементов в зависимости от вида агрессивных сред.

**Основная часть.** Рахимбаевым Ш.М. разработана концепция кольматации, которая опирается на общепризнанные положения о том, что химическая и физико-химическая коррозия носит послойный характер. Она вначале затрагивает поверхностные слои материала, а с течением времени фронт коррозии продвигается вглубь изделия [9]. Химическое взаимодействие компонентов цементной матрицы бетонов с

агрессивной средой почти всегда сопровождается образованием одного, двух и более нерастворимых в этой среде соединений, которые, откладываясь в порах и капиллярах изделия, в той или иной степени колюматируют, закупоривают их, что приводит к замедлению (торможению) диффузии агрессивных компонентов внешней среды вглубь пористого материала. Это замедляет скорость коррозии. В связи с этим большинство видов химической коррозии (карбонизация, кислотная, магниезальная и т.п.) относятся к числу самотормозящихся процессов. Благодаря этому путем правильного подбора цементов по составу можно усилить процессы самоторможения процессов коррозии и тем самым повысить коррозионную стойкость изделий и конструкций в данной среде [10].

Именно на этом основаны способы правильного выбора состава цементов и добавок для тех или иных агрессивных сред.

Состав продуктов коррозии, которые в основном колюматируют открытые поры строительного изделия и обуславливают самоторможение коррозионных процессов, зависит от вида агрессивной среды и состава вяжущего и прежде всего от его основности. Рекомендации по выбору типа цементов для различных видов химической коррозии, которые следуют из теории колюматации, согласуются с выводами, основанными на экспериментальных данных (таблица 1).

Исследования коррозии цементного камня в органических средах около 50-ти различных соединений проведены д.т.н., проф. Курочкой П.Н. [11] и на их основе установлены очень важные особенности этих процессов. Наиболее агрессивными из них являются карбоновые кислоты,



В соответствии с концепцией колюматации, в таких случаях необходимо использовать низкоосновные вяжущие типа ЦЕМ III и ЦЕМ IV, обеспечивающие образование максимального количества колюматанта – геля кремнекислоты.

Степень агрессивности дикарбоновых кислот, исследованных в работе [11] тесно связана с растворимостью их кальциевых солей. Себано-вокислый кальций практически нерастворим в насыщенном растворе гидроксида кальция и малорастворим в кислоте, т.е. он является сильным колюматантом, поэтому себаценовая кислота  $HOOC(CH_2)_8COOH$  проявляет слабоагрессивные свойства по отношению к цементному камню. В этом случае необходимо использовать ЦЕМ I, что обеспечит получение максимального количества основного колюматанта – кальциевой соли.

спирты, азотистые органические соединения. Однако детальный анализ механизмов коррозии, вопросы рационального применения вяжущих в органических средах в работе отсутствуют.

При взаимодействии цементных систем с карбоновыми кислотами ( $C_nH_{2n+1}COOH$ ) на начальной стадии, находящейся под кинетическим контролем, реакционная активность кислот убывает с увеличением молекулярной массы. Затем скорость коррозии лимитируется диффузией реагирующих компонентов к реакционной поверхности через слой новообразований и не зависит от констант скоростей самих химических реакций. Карбоновые кислоты взаимодействуют с жидкой фазой цементной матрицы, насыщенной гидроксидом кальция. При этом продуктами взаимодействия являются жирнокислые соли кальция и железа различного состава. Алюминиевые соли практически не образуются. Кальциевые соли жирных кислот малорастворимы в воде, но растворимы в исходных кислотах [11]. Данный фактор существенно влияет на скорость коррозии, так как осаждение солей в порах и капиллярах цементной матрицы бетона замедляет скорость коррозии. Растворимость солей кальция и железа в карбоновых кислотах исследована в работе [11]. При этом установлено, что с ростом молекулярной массы солей резко уменьшается их растворимость в карбоновых кислотах, что приводит к снижению коррозионной активности карбоновых кислот по отношению к бетону.

Карбоновые кислоты с углеводородным радикалом состава  $C_1-C_8$  при взаимодействии с цементной матрицей образуют малорастворимый продукт – гель кремнекислоты:

Адипиновокислый кальций имеет растворимость 0,48 г/л и 0,92 г/л в насыщенном растворе гидроксида кальция и одноименной кислоты соответственно, что обуславливает сильноагрессивные свойства адипиновой кислоты  $HOOC(CH_2)_4COOH$ . Соли кальция адипиновой кислоты не колюматируют поры и капилляры, при этом в качестве колюматанта может выступать только гель кремнекислоты. Поэтому целесообразно использовать вяжущее типа ЦЕМ III.

Необходимо отметить, что исследованный круг органических соединений, включающий порядка 50-ти наименований, составляет ничтожную часть общего их количества. В связи с этим, очень актуальной является проблема интерполяции и экстраполяции некоторых результатов в исследованиях [11] на широкий круг органических соединений.

Таблица 1

Сводная таблица выбора типа цемента на основе концепции кольматации

Источник коррозии	Химические реакции	Кольматанты	Основной Кольматант	Тип вяжущего (ГОСТ 31108-2003)
<b>Коррозия выщелачивания:</b> мягкие воды, одно- и многоатомные алифатические спирты и их растворы	$aCaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O + aq \rightarrow aCa^{2+} + 2aOH + SiO_2 \cdot nH_2O \downarrow$	Гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	Гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	ЦЕМ III, ЦЕМ IV
<b>Кислотная коррозия:</b> растворы неорганических кислот, водный р-р $CO_2$ , биомикрокоррозия, кислые газы; одноосновные (с углеводородным радикалом состава $C_1-C_5$ ) и двухосновные предельные и непредельные карбоновые кислоты, гидроксикислоты, амиды, соли аммония	$Ca(OH)_2 + 2HR \rightarrow CaR_2 + H_2O$ $2C_nH_{2n+1}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (C_nH_{2n+1}COO)_2Ca + H_2O$ $aCaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O + H_3O^+ + aq \rightarrow aCa^{2+} + SiO_2 \cdot nH_2O \downarrow$	Гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	Гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	ЦЕМ III, ЦЕМ IV
<b>Кислотная коррозия:</b> Двухосновные карбоновые кислоты (состава $C_2-C_8$ )	$2C_nH_{2n+1}COOH + Ca(OH)_2 \rightarrow (C_nH_{2n+1}COO)_2Ca \downarrow + H_2O$	Малорастворимые соли кальция $(C_nH_{2n+1}COO)_2Ca$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	Малорастворимые соли кальция $(C_nH_{2n+1}COO)_2Ca$	ЦЕМ I
<b>Углекислотная коррозия:</b> атмосферный $CO_2$	$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O$ $aCaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O + H_3O^+ + aq \rightarrow aCa^{2+} + SiO_2 \cdot nH_2O \downarrow$	Карбонат кальция $CaCO_3$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	Карбонат кальция $CaCO_3$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	ЦЕМ I
<b>Магнезиальная коррозия:</b> растворы солей магния	$Ca(OH)_2 + Mg^{2+} \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + Ca^{2+}$ $aCaO \cdot SiO_2 \cdot 6H_2O + Mg^{2+} + nH_2O \rightarrow Mg(OH)_2 \downarrow + aCa^{2+} + SiO_2 \cdot nH_2O \downarrow$	Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$	Гидроксид магния $Mg(OH)_2$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$ .	ЦЕМ I
<b>Сульфатная коррозия:</b> растворы сульфатов	$3CaO \cdot Al_2O_3 + 3CaSO_4 + 3H_2O \rightarrow 3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 3H_2O \downarrow$	Этtringит $(CaO < 0,5z/n)$ ; гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$ .	Этtringит $(CaO < 0,5z/n)$ гель кремнекислоты $SiO_2 \cdot nH_2O$ .	Сульфатостойкий цемент, ЦЕМ III, ЦЕМ IV

Так, гидроксикарбоновые кислоты (молочная  $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , лимонная  $\text{HOOCCH}_2\text{C}(\text{OH})(\text{COOH})\text{CH}_2\text{COOH}$ , винная  $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOH}$ , яблочная  $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOH}$ ) широко встречаются на предприятиях пищевой промышленности. Молочная кислота является продуктом жизнедеятельности некоторых бактерий. Особенностью гидроксикислот являются их более выраженные кислотные свойства, чем у ненасыщенных карбоновых кислот. Константы кислотной диссоциации лимонной, винной, яблочной и молочной кислот составляют  $K_a=6,0 \cdot 10^{-4}$ ;  $7,4 \cdot 10^{-4}$ ;  $3,9 \cdot 10^{-4}$  и  $1,4 \cdot 10^{-4}$  соответственно. Взаимодействие с компонентами цементного камня протекает по кислотному механизму, основным малорастворимым продуктом коррозии – кольматантом, в таких случаях является гель кремнекислоты, поэтому рекомендуем использовать в цементных системах на данных производствах низкоосновные вяжущие типа ЦЕМ III и ЦЕМ IV.

Одноатомные (метилловый, этиловый, пропиловый и др.) и многоатомные (этиленгликоль, глицерин) спирты существенно повышают растворимость гидроксида кальция. Алифатические одноатомные низшие спирты ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ ) вплоть до пропилового  $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$  смешиваются с водой в любых соотношениях. В связи с этим, одноатомные спирты (до  $\text{C}_6\text{--C}_7$ ) при взаимодействии с цементным камнем способны вызвать выщелачивание. С повышением молекулярной массы растворимость уменьшается и у высших гомологов близка к нулю.

Многоатомные алифатические спирты хорошо растворяются в воде. Механизм коррозии бетона при действии водных растворов многоатомных спиртов зависит от их концентрации и температуры среды [11]. Растворы многоатомных спиртов низких концентраций (1...3 %) повышают растворимость гидроксида кальция, вызывая коррозию выщелачивания. Растворы многоатомных спиртов высоких концентраций (в т.ч. глицерина  $\text{ONCH}_2\text{--CHON--CH}_2\text{OH}$ ) повышают растворимость гидроксида кальция в десятки раз, но из-за увеличения их вязкости замедляется проникание вглубь бетона. Однако их водные растворы отличаются пониженной вязкостью и высокой скоростью диффузии вглубь цементного камня. Они являются высокоагрессивными носителями коррозии выщелачивания.

При выщелачивании извести независимо от вида выщелачивающей среды (мягкие воды или органические среды) необходимо применять низкоосновные вяжущие типа ЦЕМ III и ЦЕМ IV, что обеспечит максимальный «выход» кольматанта – геля кремнекислоты.

Амиды, одно- и многоатомные ароматические спирты (фенол и его производные, пирокатехин, пирогалол и др.) по отношению к цементному камню действуют как кислоты и не образуют нерастворимых солей с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

Амиды ( $\text{R--CONH}_2$ ) способны гидролизиться в щелочной среде с образованием аммиака и карбоновой кислоты. Они связывают  $\text{OH}^-$  группу, что снижает щелочность среды в жидкой фазе цементных систем. Продуктами гидролиза диметилформаида являются диметиламин и муравьиная кислота. Муравьиная кислота, взаимодействуя с гидроксидом кальция, образует хорошо растворимый формиат кальция  $\text{Ca}(\text{HCOO})_2$ , который вымываются в окружающую среду. Растворимость формиата кальция уменьшается в водных растворах диметилформаида с ростом концентрации и в растворах выше 60-70 % формиат кальция практически нерастворим.

Если при кислотной коррозии не образуются малорастворимых солей и единственным кольматантом является гель кремнекислоты, то для максимального кольматирующего эффекта необходимо применение низкоосновных вяжущих типа ЦЕМ III.

**Выводы.** Выбор типа цемента в органических средах значительно сложнее, чем в неорганических. Анализ материалов, полученных в [11] показывает, что во многих случаях имеется значительное сходство механизмов коррозии в органических и неорганических средах. В связи с этим обоснован выбор типа цемента для отдельных видов коррозии путем обобщения экспериментальных данных на основе теории гетерогенных физико-химических процессов

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Барре П. Кинетика гетерогенных процессов. М: Мир, 1976. 399 с.
2. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шисль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах/ Совм. изд. СССР–ЧССР–ФРГ. М.: Стройиздат, 1990. 320 с.
3. Алексеев С. Н., Розенталь Н. К. Коррозионная стойкость конструкций в агрессивной промышленной среде. М.: Стройиздат, 1976. 205 с.
4. Штарк И., Вихт Б. Долговечность бетона Пер. с нем. А.Тулганова, под ред. П.Кривенко. Киев: Оранта.2004.301 с.
5. Брыков А.С. Сульфатная коррозия порландцементных бетонов//Цемент и его применение.2014.№6.С.96–103.
6. Рахимбаев Ш.М., Толыпина Н.М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполните-

лей // Монография. Белгород, Изд-во БГТУ, 2015. 321 с.

7. Авилов Б. И., Данюшевский В. С., Тарнавский А. П. Сероводородная коррозия цементного камня в затрубном пространстве газовых скважин // Газовая промышленность. 1981. № 1. С. 43–45.

8. Кравцов В. М. Термодинамика и механизм процесса коррозии тампонажного камня в условиях сероводородной агрессии / Технология бурения нефтяных и газовых скважин: Межвуз. науч.-техн. сб. // Уфа: УНИ, 1980. Вып. 7. С. 159–166.

9. Рахимбаев Ш.М. Принципы выбора цемента для использования в условиях химической агрессии // Изв. Вузов. Строительство. 1996. №10. С.65–68.

10. Рахимбаев Ш.М., Карпачева Е.Н, Толыпина Н.М. О выборе типа цемента на основе теории кольматации при сложном составе агрессивной среды // Бетон и железобетон. 2012. № 5. С. 25–26.

11. Курочка П.Н. Стойкость бетона в органических агрессивных средах: дисс... докт. техн. наук. Ростов-на-Дону. 2000. 288 с.

---

**Rakhimbaev Sh.M., Tolykina N.M.**

**REASONS FOR THE CHOICE OF TYPE OF THE ORGANIC ORIGIN KNITTING FOR HOSTILE ENVIRONMENT ON THE BASIS OF THE THEORY OF HETEROGENEOUS PHYSICAL AND CHEMICAL PROCESSES**

*The choice like cement in case of specific types of corrosion in organic environments, in case of difficult types of corrosion when application of empirical approaches is unsuitable, causes big difficulties. This issue can be resolved on the basis of the concept of the kolmatation allowing to prove and choose theoretically types of cements in case of different types of aggression. It is shown that in many cases there is a considerable similarity of mechanisms of corrosion of construction materials of hydration curing in organic and inorganic environments. With respect thereto reasons for the choice of cement on the basis of the concept of a kolmatation for separate types of corrosion in organic environments are offered. Features of corrosion of cement systems in case of impact of carbonic, dicarbonic, hydroxycarbonic acids are considered, one - and polyatomic alcohols, amides, etc. It is shown that the self-retardation of corrosion processes caused by formation of slightly soluble products of corrosion which generally kolmatirut an open time of a construction product depends on solubility of products of corrosion.*

**Key words:** *solubility, a kolmatation, a portlandtsement, type knitting, organic substances, corrosion.*

---

**Рахимбаев Шарк Матрасулович**, доктор технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

**Толыпина Наталья Максимовна**, кандидат технических наук, профессор кафедры строительного материаловедения, изделий и конструкций.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: tolykina.n@yandex.ru