

Интернет-журнал «Транспортные сооружения» <https://t-s.today>

Russian journal of transport engineering

2019, №3, Том 6 / 2019, No 3, Vol 6 <https://t-s.today/issue-3-2019.html>

URL статьи: <https://t-s.today/PDF/27SATS319.pdf>

DOI: 10.15862/27SATS319 (<http://dx.doi.org/10.15862/27SATS319>)

**Ссылка для цитирования этой статьи:**

Ерошкина Н.А., Чамурлиев М.Ю., Коровкин М.О. Серноокислотная коррозия геополимерных бетонов с минеральными добавками на основе отходов // Интернет-журнал «Транспортные сооружения», 2019 №3, <https://t-s.today/PDF/27SATS319.pdf> (доступ свободный). Загл. с экрана. Яз. рус., англ. DOI: 10.15862/27SATS319

**For citation:**

Eroshkina N.A., Chamurliiev M.Yu., Korovkin M.O. (2019). Sulfuric acid corrosion of geopolymer concrete with mineral additives from wastes. *Russian journal of transport engineering*, [online] 3(6). Available at: <https://t-s.today/PDF/27SATS319.pdf> (in Russian). DOI: 10.15862/27SATS319

УДК 691.335:620.193.4

ГРНТИ 67.09.33

### Ерошкина Надежда Александровна

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия  
Доцент

Кандидат технических наук

E-mail: [n\\_eroshkina@mail.ru](mailto:n_eroshkina@mail.ru)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-6062-6115>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=243705](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=243705)

Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/1-4837-2014>

SCOPUS: <http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57190966088>

### Чамурлиев Михаил Юрьевич

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия  
Аспирант

E-mail: [super.mikami@yandex.ru](mailto:super.mikami@yandex.ru)

### Коровкин Марк Олимпиевич

ФГБОУ ВО «Пензенский государственный университет архитектуры и строительства», Пенза, Россия  
Доцент

Кандидат технических наук, доцент

E-mail: [m\\_korovkin@mail.ru](mailto:m_korovkin@mail.ru)

ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5834-0727>

РИНЦ: [https://elibrary.ru/author\\_profile.asp?id=621308](https://elibrary.ru/author_profile.asp?id=621308)

Researcher ID: <http://www.researcherid.com/rid/B-4392-2014>

SCOPUS: <http://www.scopus.com/authid/detail.url?authorId=57190966469>

## Серноокислотная коррозия геополимерных бетонов с минеральными добавками на основе отходов

**Аннотация.** Исследовано влияние минеральных добавок – измельченной золы и отдельных отходов сноса зданий на коррозионную стойкость геополимерного бетона на основе измельченного отсева дробления гранита и доменного шлака в среде растворов серной кислоты. Коррозионная стойкость бетона оценивалась по кинетике снижения массы и прочности образцов в растворах серной кислоты с концентрацией 2,5 и 5 % в течение 10 суток. Показано, что замещение 50 % гранитного порошка измельченным кирпичным боем и золой значительно повышает коррозионную стойкость геополимерных материалов. Установлено, что благодаря

образованию в порах геополлимерного камня малорастворимых продуктов взаимодействия серной кислоты и бетона между неразрушенным материалом и подвергнутой деструктивным процессам зоной образуется граница, препятствующая проникновению коррозионной среды в материал. Сравнительные исследования коррозионной стойкости портландцементных бетонов с различными водоцементными отношениями показали, что при воздействии серной кислоты подобная граница в них не образуется и происходит быстрая потеря массы и прочности образцов. Установленная особенность процесса деструкции геополлимерного бетона в растворе серной кислоты является причиной его более высокой стойкости в сравнении с цементным бетоном.

**Ключевые слова:** геополлимер; сернокислотная коррозия; механизм коррозии; отсев дробления гранита; шлак; зола-унос; бетонный лом; кирпичный бой; портландцемент

### Введение

Многие исследователи отмечают более высокую коррозионную стойкость геополлимерных бетонов в сравнении с портландцементными бетонами [1–4]. Это связано, по мнению авторов [3; 4], с высоким содержанием в геополлимерных материалах трехмерных алюмосиликатных структур, стойких к действию кислот и других коррозионных агентов.

Состав геополлимерного вяжущего, условия твердения, усадка, объем и структура пор оказывают определяющее влияние на стойкость к химической коррозии бетона [1; 4; 6]. Минеральные добавки в геополлимерных бетонах [1; 4; 5], так же, как и в портландцементных бетонах, могут значительно повысить их коррозионную стойкость.

В отличие от наиболее исследованных двухкомпонентных геополлимерных вяжущих на основе золы и шлака свойства вяжущих на основе магматических горных пород и шлака практически не изучены. При этом, как показывают данные различных авторов [7–10], этот тип геополлимерных бетонов имеет значительные преимущества благодаря высоким технико-строительным характеристикам и наличию больших объемов техногенного сырья. Однако в научной литературе отсутствуют данные о коррозионной стойкости бетонов на основе таких вяжущих.

### Материалы и методы исследования

Исследования коррозионной стойкости геополлимерного бетона проводились на составах, в которых вяжущее состояло из смеси измельченной дисперсной фракции отсева дробления гранитного щебня Павловского месторождения и доменного гранулированного шлака Новолипецкого металлургического комбината, которые имели удельную поверхность 350 и 380 м<sup>2</sup>/кг, соответственно.

Доля шлака в вяжущем составляла 20, 30 и 40 % (по объему). Кроме того, были исследованы геополлимерные вяжущие, в которых 50 % измельченного гранита замещалось промышленными отходами – золой-уносом Рефтинской ГРЭС и отходами сноса зданий – боем кирпича и бетонным ломом, которые измельчались до удельной поверхности 460–470 м<sup>2</sup>/кг. Расход компонентов вяжущего в пересчете на 1 м<sup>3</sup> бетона приведен в табл. 1.

Таблица 1

Составы вяжущих в исследованных бетонах

Наименование компонента	Состав вяжущего, кг/м <sup>3</sup>											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Гранит молотый	310	270	239	155	135	120	155	135	120	155	134	119
Шлак	78	123	157	78	123	158	78	123	157	78	122	157
Бетонный лом	–	–	–	143	125	110	–	–	–	–	–	–
Бой кирпича	–	–	–	–	–	–	155	135	120	–	–	–
Зола-унос	–	–	–	–	–	–	–	–	–	165	144	127

Составлено авторами

Кроме вяжущего в состав исследованных бетонов входили щебень гранитный Павловского месторождения фракции 5–10 мм и песок Сурского месторождения, расход которых составлял 983 и 793 кг/м<sup>3</sup>, соответственно. Бетонная смесь затворялась активатором твердения, состоящим из 98 кг/м<sup>3</sup> жидкого стекла (с плотностью 1520 кг/м<sup>3</sup> и силикатным модулем 2,6) и 8 кг/м<sup>3</sup> NaOH. Кроме того, в смесь совместно с раствором активатора твердения дополнительно вводилось 106 л/м<sup>3</sup> воды, что обеспечивало осадку конуса бетонной смеси 2–6 см.

Для сравнения коррозионной стойкости геополимерного бетона со свойствами портландцементного бетона были изготовлены бетонные образцы, в которых объемное содержание цементного камня было равно объемному содержанию геополимерного камня. В бетонах на основе портландцемента ЦЕМ I 42,5 водоцементные отношения варьировались на 3 уровнях и составляли 0,3; 0,4 и 0,5. Для обеспечения удобоукладываемости бетонной смеси при двух последних водоцементных отношениях вводилась добавка суперпластификатора Glenium SKU 591 в количестве 0,2 и 0,6 % от массы цемента, соответственно.

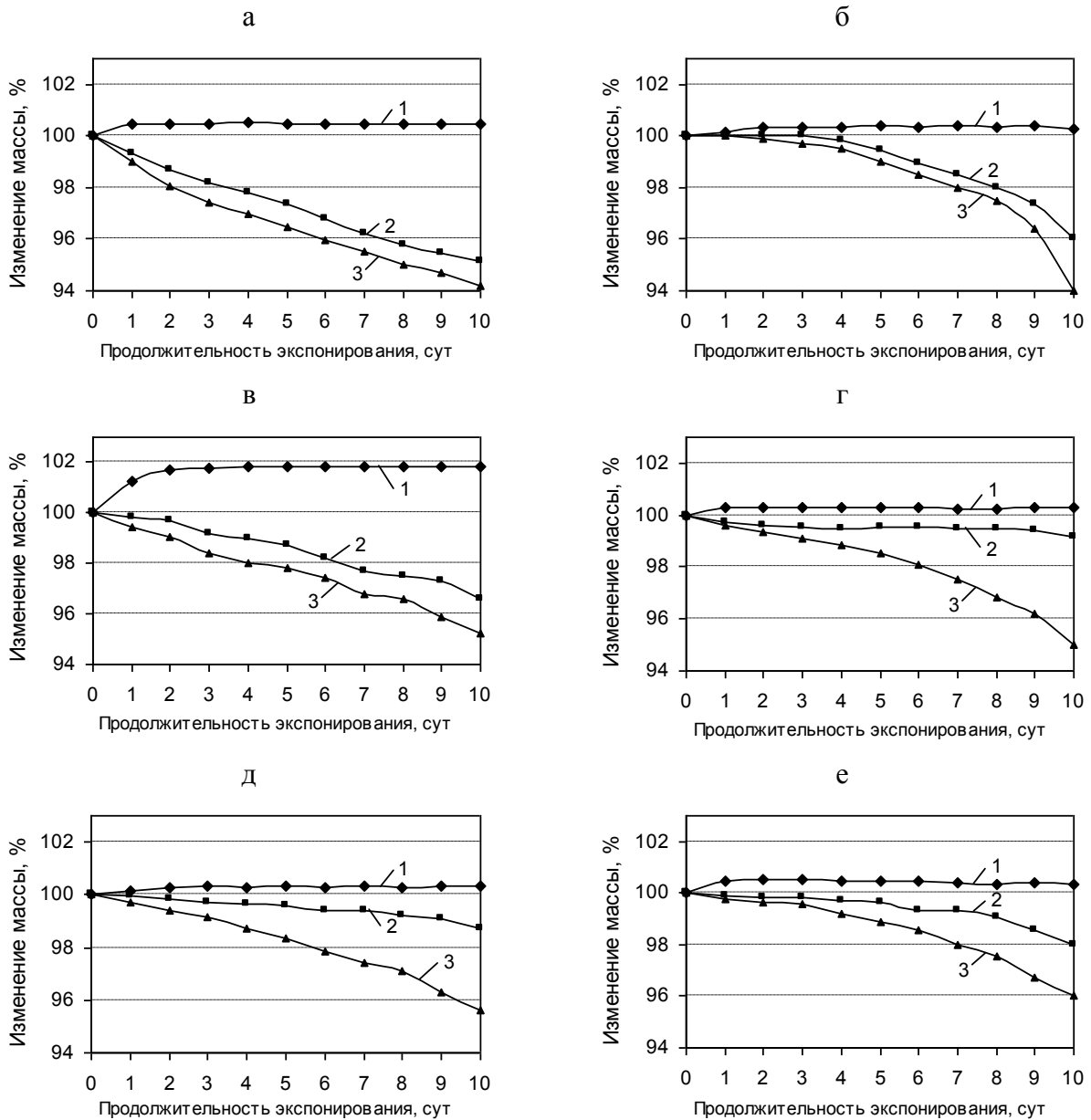
Из приготовленных бетонных смесей формовались образцы размером 40×40×160 мм, которые подвергались тепловлажностной обработке по режиму: предварительная выдержка – 14 часов, подъем температуры до 80 °С – 3 часа, изотермическая выдержка – 8 часов; остывание до температуры 30 °С – 16 часов.

После выдержки образцов в воздушно-влажных условиях в течение 6 часов они помещались в растворы серной кислоты, а контрольные образцы – в воду. Концентрация растворов кислоты в эксперименте составляла 2,5 и 5 %. Растворы кислоты менялись каждые сутки. При замене растворов в течение 10 суток определялась масса образцов. Прочность всех исследованных составов бетона определялась через 5 и 10 суток экспозиции в растворах кислоты и в воде.

### Материалы и методы исследования

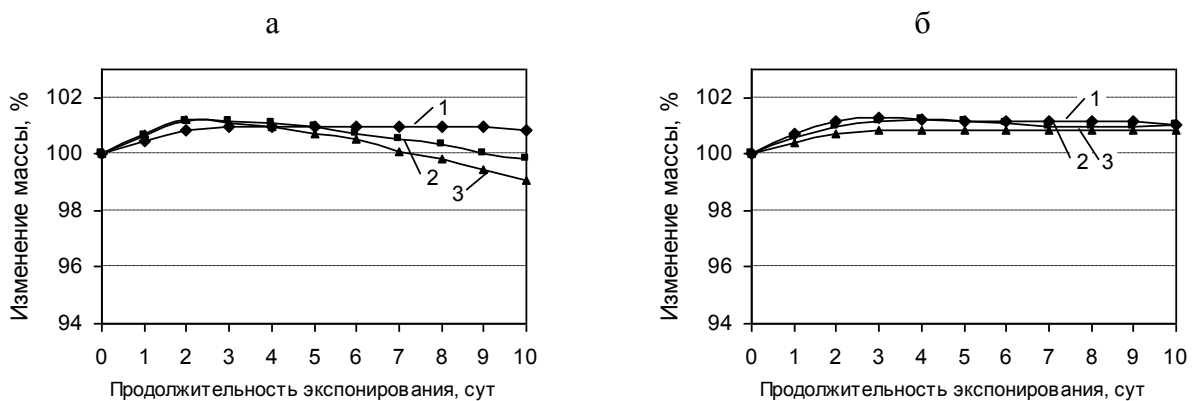
Результаты определения массы образцов бетона приведены на рисунке 1, 2 и 3. В табл. 2 даны значения пределов прочности при сжатии ( $R_{сж}$ ) в МПа и относительной прочности ( $R_{от}$ ) в %. Относительная прочность рассчитывалась по формуле  $R_{от} = 100 \cdot R_k / R_b$ , где  $R_k$  и  $R_b$  – прочность бетона после выдерживания в растворе кислоты и в воде, соответственно, МПа.

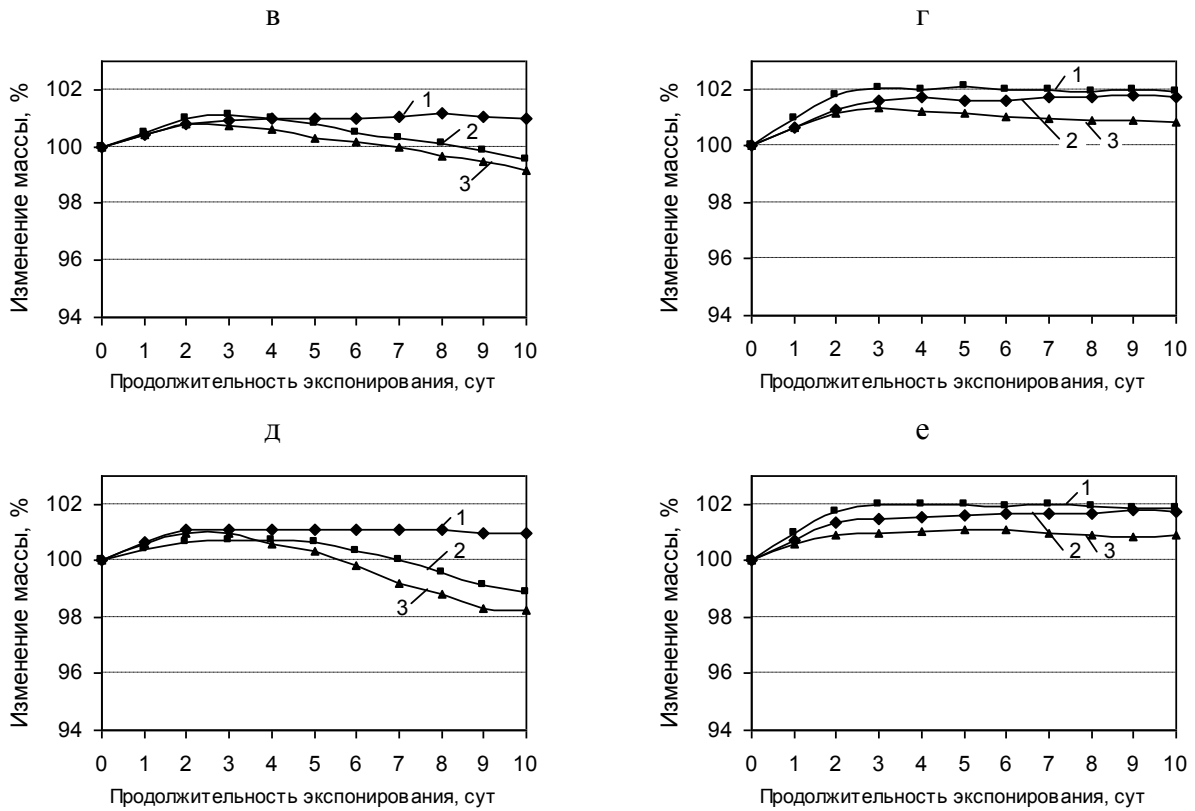
Нумерация составов в табл. 2 соответствует составам в табл. 1, а портландцементные бетоны с водоцементными отношениями 0,5; 0,4 и 0,3 обозначены в табл. 2 как составы 13, 14 и 15, соответственно.



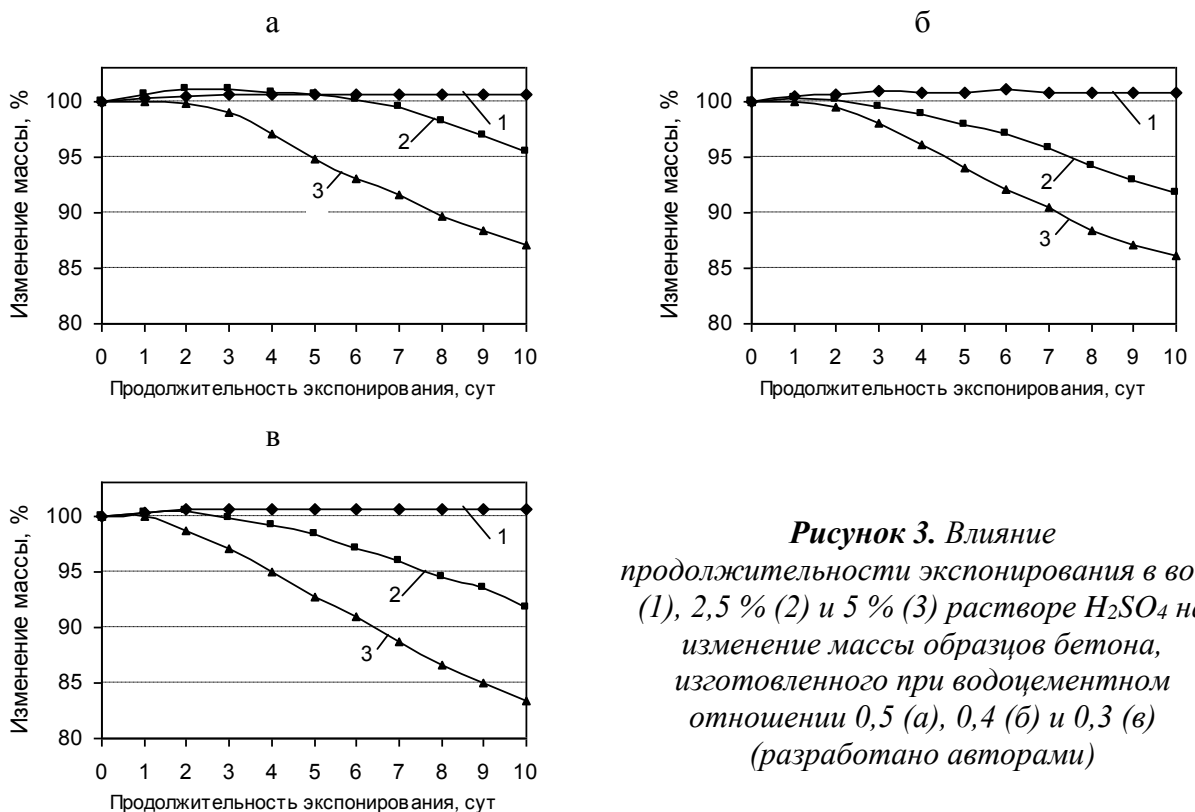
**Рисунок 1.** Влияние продолжительности выдерживания в воде

(1), 2,5 % (2) и 5 % (3) растворах  $H_2SO_4$  на изменение массы образцов бетона, изготовленного с применением геополимерного вяжущего без замены гранита (а, в, д) и с заменой 50 % гранита бетонным ломом (б, г, е), при различном содержании в вяжущем шлака: 20 % (а, б), 30 % (в, г) и 40 % (д, е) (разработано авторами)





**Рисунок 2.** Влияние продолжительности выдерживания в воде (1), 2,5 % (2) и 5 % (3) растворах  $H_2SO_4$  на изменение массы образцов бетона, изготовленного с применением геополимерного вяжущего с заменой 50 % гранита боем кирпича (а, в, д) и золой (б, г, е), при различном содержании в вяжущем шлака: 20 % (а, б), 30 % (в, г) и 40 % (д, е) (разработано авторами)



**Рисунок 3.** Влияние продолжительности экспонирования в воде (1), 2,5 % (2) и 5 % (3) растворе  $H_2SO_4$  на изменение массы образцов бетона, изготовленного при водоцементном отношении 0,5 (а), 0,4 (б) и 0,3 (в) (разработано авторами)

Анализ графиков на рис. 1 и 2 показывает, что потеря массы образцов геополимерных бетонов при воздействии на них растворов серной кислоты в большей степени зависит от вида минеральной добавки, замещающей в вяжущем тонкоизмельченный гранит, а не от доли шлака в вяжущем. Наиболее эффективной минеральной добавкой для повышения коррозионной стойкости при ее оценке по потере массы является зола, применение которой позволяет значительно повысить стойкость геополимерного бетона к действию исследованной кислотной среды (см. рис. 2б,г,е).

Сравнение потерь массы образцов (см. рис. 1, 2 и 3) позволяет сделать вывод, что геополимерный бетон характеризуется по этому показателю более высокой, чем портландцементный бетон коррозионной стойкостью при воздействии серной кислоты.

**Таблица 2**

**Влияние состава геополимерного вяжущего  
на прочность бетона после экспонирования в растворе серной кислоты**

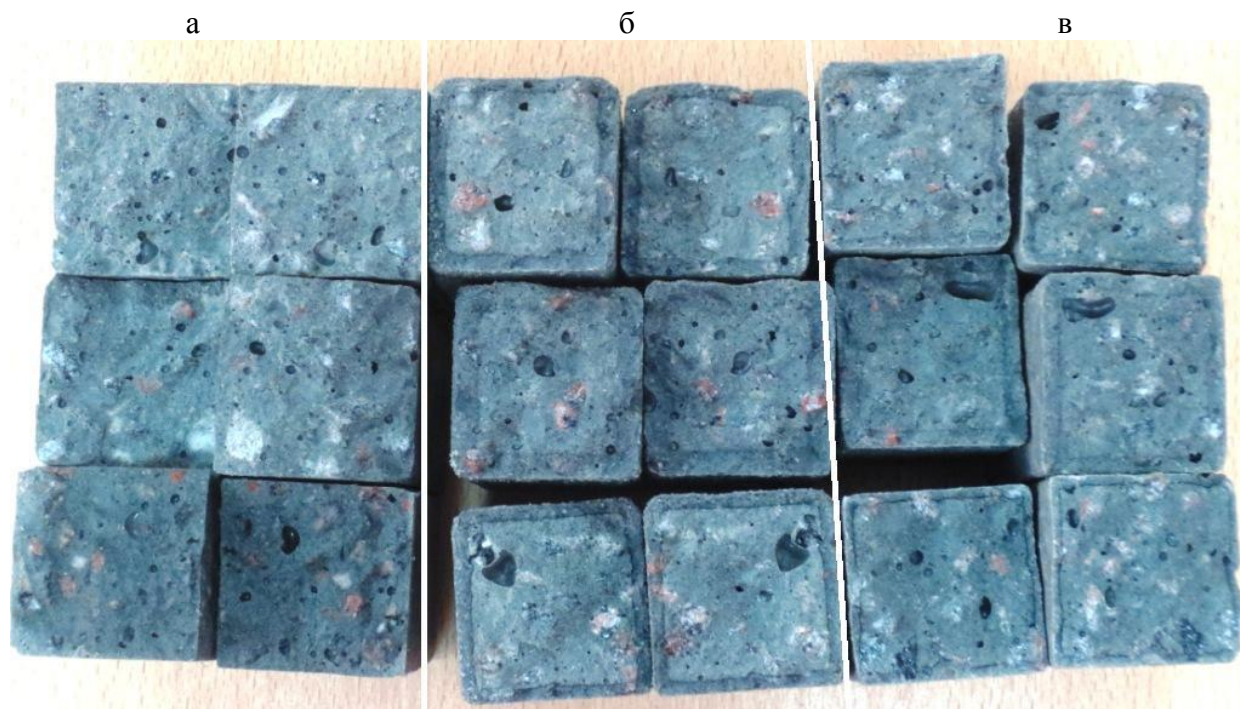
№ состава	R <sub>сж</sub> , МПа и R <sub>от</sub> , % (в знаменателе), после выдержки в воде и растворах кислоты в течение 5 и 10 суток					
	5 сут.			10 сут.		
	вода	раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		вода	раствор H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
		2,5 %	5,0 %		2,5 %	5,0 %
1	<u>19,6</u> 100	<u>13,2</u> 67	<u>10,4</u> 53	<u>20,0</u> 100	<u>11,4</u> 57	<u>9,8</u> 49
2	<u>27,4</u> 100	<u>20,2</u> 74	<u>15,2</u> 55	<u>33,4</u> 100	<u>17,4</u> 52	<u>13,6</u> 41
3	<u>45,8</u> 100	<u>29,2</u> 64	<u>26</u> 57	<u>51,4</u> 100	<u>23,0</u> 45	<u>21,0</u> 41
4	<u>19,0</u> 100	<u>14,6</u> 77	<u>11,6</u> 61	<u>20,6</u> 100	<u>12,8</u> 62	<u>10,8</u> 52
5	<u>36,2</u> 100	<u>22,8</u> 63	<u>18,0</u> 50	<u>39,1</u> 100	<u>23,0</u> 59	<u>13,8</u> 35
6	<u>45,6</u> 100	<u>28,5</u> 63	<u>18,2</u> 40	<u>44,8</u> 100	<u>26,6</u> 59	<u>17,2</u> 38
7	<u>18,6</u> 100	<u>12,8</u> 69	<u>11,2</u> 60	<u>18,8</u> 100	<u>8,4</u> 45	<u>7,6</u> 40
8	<u>27,2</u> 100	<u>25,4</u> 93	<u>23,0</u> 85	<u>27,4</u> 100	<u>21,8</u> 80	<u>19,4</u> 71
9	<u>48,8</u> 100	<u>41,4</u> 85	<u>29,2</u> 60	<u>50,2</u> 100	<u>35,5</u> 71	<u>26,7</u> 53
10	<u>16,8</u> 100	<u>15,8</u> 94	<u>13,6</u> 81	<u>16,4</u> 100	<u>14,2</u> 87	<u>12,2</u> 74
11	<u>22,8</u> 100	<u>19,8</u> 87	<u>19,1</u> 84	<u>23,6</u> 100	<u>17,8</u> 75	<u>15,6</u> 66
12	<u>40,2</u> 100	<u>38,6</u> 96	<u>38,4</u> 96	<u>44,8</u> 100	<u>34,8</u> 78	<u>28,8</u> 64
13	<u>46,8</u> 100	<u>38,6</u> 82	<u>24,4</u> 52	<u>49,0</u> 100	<u>30,2</u> 62	<u>13,2</u> 27
14	<u>53,4</u> 100	<u>44,2</u> 83	<u>27,4</u> 51	<u>50,4</u> 100	<u>23,2</u> 46	<u>13,6</u> 27
15	<u>79,2</u> 100	<u>64,4</u> 81	<u>42,1</u> 53	<u>85,4</u> 100	<u>36,4</u> 43	<u>22,0</u> 26

*Составлено авторами*

Расход шлака оказывает определяющее влияние на прочность геополимерного бетона – увеличение дозировки этого компонента вяжущего с 20 до 40 % обеспечивает повышение прочности бетона более чем в два раза (см. табл. 2), однако на коррозионную стойкость шлак оказывает в исследованных составах неоднозначное влияние. Оценка потерь прочности

показывает, что для всех составов, кроме бетонов с измельченным боем кирпича и золой-уносом, при повышении расхода шлака этот показатель остается неизменным или немного снижается. При использовании в рецептуре вяжущего измельченного боя кирпича оптимальное содержание шлака – 30 % от массы вяжущего (см. табл. 2). Однако в наибольшей степени сохранить прочностные показатели геополлимерного бетона при воздействии на него раствора серной кислоты до 5 суток позволяет добавка золы-уноса при дозировке шлака 40 %.

Отличительной особенностью разрушения структуры геополлимерного бетона при воздействии на него раствора серной кислоты является наличие границы между неразрушенным материалом и подвергнутой деструктивным процессам зоной (рис. 4).



**Рисунок 4.** Излом образцов после их выдержки в воде  
(а) 5 % (б) 2,5 % (в) растворе серной кислоты в течение 10 суток (разработано авторами)

Возникновение такой границы возможно за счет образования в результате реакции геополлимерного камня и серной кислоты малорастворимого соединения, предположительно гипса, который коагулирует поры и замедляет проникновение коррозионной среды во внутренние слои материала, что замедляет процесс разрушения структуры материала. Установлено, что в образцах исследованных портландцементных бетонах подобная граница не образуется, а гипс откладывается на поверхности образцов в виде малопрочного слоя, что ускоряет разрушение цементного камня. В связи с тем, что коррозионные процессы протекают на поверхности, водоцементное отношение не влияет на снижение массы и прочности образцов цементного бетона в растворе серной кислоты (см. рис. 3 и табл. 2). Установленная особенность процессов сернокислотной коррозии геополлимерных бетонов является причиной их более высокой стойкости в растворах серной кислоты.

### Выводы

Результаты исследования показали, что минеральные добавки оказывают значительное влияние на стойкость к сернокислотной коррозии геополлимерного бетона на основе измельченной дисперсной фракции отсева дробления гранитного щебня с добавкой доменного гранулированного шлака. Наиболее эффективной добавкой для замедления коррозионных

процессов является зола-уноса. Измельченный кирпичный бой также замедляет сернокислотную коррозию геополимерного бетона, но его эффективность ниже эффективности золы.

Коррозионные процессы в геополимерных бетонах при воздействии серной кислоты протекают медленнее, чем в портландцементных бетонах благодаря образованию в порах геополимерного камня малорастворимых соединений, которые затрудняют проникновение коррозионной среды в поры материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ariffin M.A.M., Bhutta M.A.R., Hussin M.W., Mohd Tahir M., Aziah N. Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete // *Construction and Building Materials*. 2013. Vol. 43. P. 80–86.
2. Mehta A., Siddique R. Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete // *Construction and Building Materials*. 2017. Vol. 146. P. 136–143.
3. Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kumar S. Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars // *Construction and Building Materials*. 2016. Vol. 124. P. 606–614.
4. Davidovits J. *Geopolymer chemistry and applications*. 3<sup>rd</sup> edition. France, Saint- Quentin: Institute Geopolymer, 2011. 614 p.
5. Nath P., Sarker P. Permeability of ambient cured fly ash geopolymer concrete blended with additives // *Proceedings of the International RILEM Conference on Materials, Systems and Structures in Civil Engineering, segment on: Concrete with Supplementary Cementitious materials*. Lyngby: RILEM Publications, 2016. P. 393–401.
6. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Усадка геополимерного вяжущего на различных этапах его структурообразования // *Инженерный вестник Дона*, 2016, №2 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_69\\_eroshkina\\_korovkin.pdf\\_cc722e5775.pdf](http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_69_eroshkina_korovkin.pdf_cc722e5775.pdf), свободный. – Загл. с экрана. – Яз. рус., англ.
7. Xu H., Van Deventer J.S.J. The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process.* 2000. 59(3). P. 247–266.
8. Ерошкина Н.А., Коровкин М.О. Геополимерные строительные материалы на основе промышленных отходов: монография. Пенза: ПГУАС, 2014. 128 с.
9. Tchadjie´ L.N., Djobo J.N.Y., Ranjbar N., Tchakoute´ H.K., Kenne B.B.D., Elimbi A. Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. *Ceram. Int.* 2016. 42(2). P. 3046–3055.
10. Eroshkina N., Korovkin M. The effect of the mixture composition and curing conditions on the properties of the geopolymer binder based on dust crushing of the granite. *Procedia Eng.* 2016. 150. P. 1605–1609.



**Eroshkina Nadezhda Alexandrovna**

Penza state university of architecture and construction, Penza, Russia  
E-mail: n\_eroshkina@mail.ru

**Chamurliev Mikhail Yurievich**

Penza state university of architecture and construction, Penza, Russia  
E-mail: super.mikami@yandex.ru

**Korovkin Mark Olimpiovich**

Penza state university of architecture and construction, Penza, Russia  
E-mail: m\_korovkin@mail.ru

## **Sulfuric acid corrosion of geopolymer concrete with mineral additives from wastes**

**Abstract.** The effect of mineral additives such as crushed ash and individual building demolition waste on the corrosion resistance of geopolymer concrete based on screening the crushed granite and blast furnace slag in an environment of sulfuric acid solutions was studied. The corrosion resistance of concrete was evaluated by the kinetics of reducing the mass and strength of samples in sulfuric acid solutions with a concentration of 2,5 and 5 % for 10 days. It was shown that replacing 50 % of granite powder with ground crushed bricks or ash significantly increases the corrosion resistance of geopolymer materials. It was established that due to the formation of poorly soluble products of the interaction of sulfuric acid and concrete in the pores of a geopolymer stone, an interface is formed between the undestructed material and the zone subjected to destructive processes, which impedes the penetration of the corrosive medium into the material. The study also conducted comparative studies of the corrosion resistance of Portland cement concrete with various water-cement ratios. The research results showed that under the influence of sulfuric acid in Portland cement concrete this border does not form and a rapid loss of mass and strength occurs in the samples. The established feature of the process of destruction of geopolymer concrete in a solution of sulfuric acid is the reason for its higher resistance in comparison with cement concrete.

**Keywords:** geopolymer; sulfuric acid corrosion; corrosion mechanism; screening of granite crushing; slag; fly ash; concrete scrap; crushed bricks; Portland cement

## REFERENCES

1. Ariffin M.A.M., Bhutta M.A.R., Hussin M.W., Mohd Tahir M., Aziah N. (2013). Sulfuric acid resistance of blended ash geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 43, pp. 80–86.
2. Mehta A., Siddique R. (2017). Sulfuric acid resistance of fly ash based geopolymer concrete. *Construction and Building Materials*, 146, pp. 136–143.
3. Djobo J.N.Y., Elimbi A., Tchakouté H.K., Kumar S. (2016). Mechanical properties and durability of volcanic ash based geopolymer mortars. *Construction and Building Materials*, 124, pp. 606–614.
4. Davidovits J. (2011). *Geopolymer chemistry and applications. 3<sup>rd</sup> edition*. France, Saint-Quentin: Institute Geopolymer, p. 614.
5. Nath P., Sarker P. (2016). *Permeability of ambient cured fly ash geopolymer concrete blended with additives*. Lyngby: RILEM Publications, pp. 393–401.
6. Eroshkina N.A., Korovkin M.O. (2016). Shrinkage of geopolymer binder at different stages of its structure formation. *Engineering Herald of Don*, [online] 2. Available at: [http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD\\_69\\_eroshkina\\_korovkin.pdf\\_cc722e5775.pdf](http://www.ivdon.ru/uploads/article/pdf/IVD_69_eroshkina_korovkin.pdf_cc722e5775.pdf) (in Russian).
7. Xu H., Van Deventer J.S.J. (2000). The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *Int. J. Miner. Process*, 59(3), pp. 247–266.
8. Eroshkina N.A., Korovkin M.O. (2014). Geopolimernye stroitel'nye materialy na osnove promyshlennykh otkhodov: monografiya. [*Geopolymer building materials based on industrial waste: monograph.*] Penza: Penza State University of Architecture and Construction, p. 128 (in Russian).
9. Tchadjie' L.N., Djobo J.N.Y., Ranjbar N., Tchakoute' H.K., Kenne B.B.D., Elimbi A. (2016). Potential of using granite waste as raw material for geopolymer synthesis. *Ceram. Int.*, 42(2), pp. 3046–3055.
10. Eroshkina N., Korovkin M. (2016). The effect of the mixture composition and curing conditions on the properties of the geopolymer binder based on dust crushing of the granite. *Procedia Eng.*, 150, pp. 1605–1609.