ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 11, с. 1579–1583

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕРМОДИНАМИКА И ТЕРМОХИМИЯ

УДК 543.544.: 666.972

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ БЕТОНА

© 2023 г. А. В. Ульянов[a], И. А. Полунина[a], А. К. Буряк[a,*]

[a]*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва 119071, Россия*

***e-mail: akburyak@mail.ru*

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.
После доработки 24.04.2023 г.
Принята к публикации 10.05.2023 г.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии исследованы продукты термической обработки образцов бетона, содержащих пластификатор и противоморозную добавку (карбамид). Установлено, что термообработка бетона выше 100°С сопровождается гидролизом карбамида с выделением аммиака и углекислого газа. При температуре выше 200°С начинается разрушение пластификатора и деструкция карбамида, оставшегося в порах бетона. Выделение аммиака из бетона продолжается вплоть до 300°С. В той же области наблюдается выделение токсичных продуктов распада пластификатора. Дана оценка энергетики наблюдаемых процессов.

Ключевые слова: термообработка, бетон, масс-спектрометрия, модификаторы, карбамид

DOI: 10.31857/S004445372311033X, **EDN:** YWNTAX

ВВЕДЕНИЕ

При выполнении строительных работ часто необходимо возведение бетонных конструкций стен и перекрытий в зимних условиях. Однако при температуре ниже 5°С, твердение бетона значительно замедляется, а при отрицательных температурах – практически прекращается [1, 2]. Замедление процесса взаимодействия цемента вяжущего с водой увеличивает время набора прочности бетона и ухудшает его качество. Для устранения негативных факторов и увеличения прочности бетона используются технологии, основанные на ускорении процессов гидратации и понижении температуры замерзания воды в составе бетона [2, 3]. В качестве противоморозных добавок используют нитриты и хлориды натрия, кальция, нитрат аммония, мочевину, аммиачную воду, другие органические и неорганические добавки [3, 4]. Введение противоморозных добавок – технологически простой, удобный и дешевый способ зимнего бетонирования, который в разы экономичнее, чем способы утепления бетона, его паро- и электропрогрева, электрообогрева и других методов сквозной и периферийной термообработки. Совершенствование технологии зимнего бетонирования при отрицательных температурах потребовало одновременного применения противоморозных добавок и термической обработки бетона. При применении методов термообработки бетона необходимо строго соблюдать заданный температурный режим. Однако в настоящее время не существует нормативных документов, регламентирующих расчет и технологию прогрева бетона. В результате как внутренняя, так и внешняя термообработка бетона не всегда обеспечивает равномерное прогревание его объема, может сопровождаться локальным перегревом бетона, десорбцией и деструкцией органических добавок и модификаторов, сопровождающихся выделением в газовую среду токсичных соединений. Цель работы – исследование продуктов термической обработки бетона, содержащего различные органические модифицирующие добавки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Модельные образцы бетона № 1 и № 2 получали путем смешения в 1 л воды, портландцемента марки 500 (7.5 кг), песка (2.5 кг) и 40 г суперпластификатора СП-3 (сополимер полиметиленнафталинсульфоната и лигносульфоната натрия). В образец № 2 добавляли 150 г карбамида. Из бетона формировались кубы размером 15 × 15 см, которые высушивали 24 ч при 40°С и затем охлаждали в морозильной камере до –15°С в течение 3 суток. Образцы хранили при комнатной температуре в течение 7 дней, перед анализом их дробили на прессе.

Для изучения продуктов термообработки бетона использовали метод термодесорбционной масс-спектрометрии, позволяющий проводить качественную и количественную идентифика-

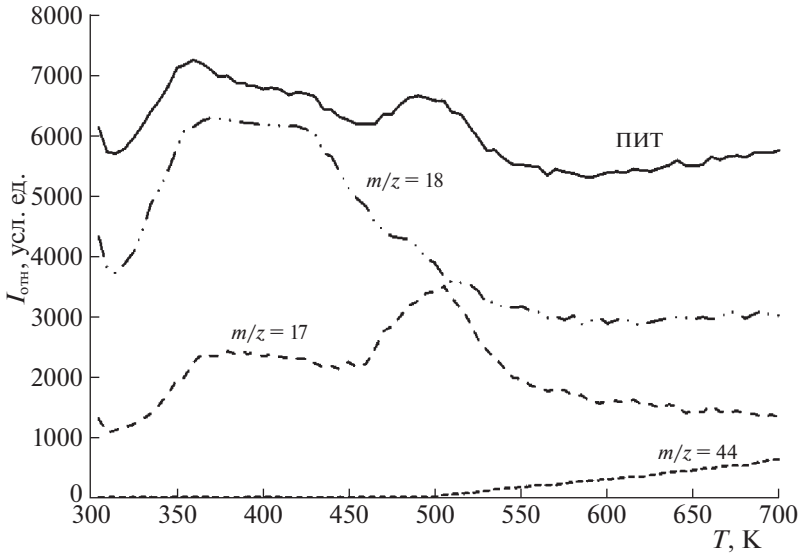


Рис. 1. Масс-термограммы образца бетона № 1 с суперпластификатором.

цию выделяющихся веществ и давать оценку энергетических параметров протекающих процессов. Кварцевая ампула с образцом и нагревателем вводилась в область источника ионов. Скорость нагрева образца 20 град/мин в диапазоне 30–450°C. Анализ реакционных смесей проводили с помощью масс-спектрометра JEOL JMS-D300 (Jeol, Япония). Масс-спектры электронной ионизации получены в режиме положительных ионов в диапазоне масс 40–450 Да с прямым вводом образца. Энергия ионизирующих электронов 70 эВ, ускоряющее напряжение 3 кВ, ток ионизации 300 мкА. Идентификацию соединений осуществляли с помощью программы библиотечного поиска и на основании расшифровки масс-спектров с использованием основных закономерностей фрагментации органических соединений при ионизации электронами [5]. Данные о количественном составе получали, используя стандарты, либо предполагая, что сечения ионизации стандартов и близких к ним по структуре веществ одинаковы. Кинетические параметры процессов образования обнаруженных соединений рассчитывали методом характеристических точек [6].

Анализ суперпластификатора и продуктов его термодеструкции проводили методом матрично-активированной лазерной десорбции/ионизации МАЛДИ [7] с помощью масс-спектрометра Ultra-Flex II TOF (Bruker Daltoniks, Германия), оснащенного азотным лазером (λ = 337 нм, энергия лазерного излучения 110 кДж, частота импульса до 20 Гц), времяпролетным масс-анализатором и рефлектоном [7].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 представлены масс-термограммы образца бетона № 1 которые регистрировали по полному ионному току (ПИТ). В интервале температур 300–700 K приведены масс-линии воды (молекулярный ион с m/z 18, основной осколочный ион с m/z 17) и углекислого газа (m/z 44). Наличие в бетоне макро-, мезо- и микропор, включая закрытые поры, затрудняет выделение молекул воды [3, 4]. Такое диффузионное “замедление” приводит к тому, что выделение воды из образца регистрируется при нагревании бетона вплоть до 450°C. Максимальное выделение воды наблюдается при 100–150°C. Энергия активации десорбции воды E_a в области 100°C составляет 30 кДж/моль. В области 250°C на масс-линии гидроксильных ионов с m/z 17 появляется отчетливый максимум (E_a = 140 кДж/моль, порядок реакции n = 2) из-за разрушения хемосорбированных молекул воды и молекул пластификатора. При этой температуре регистрируется начало выделения CO_2 вследствие разрушения органического модификатора СП-3 (E_a = 80 кДж/моль, n = = 2) и появление органических соединений.

Суперпластификатор СП-3 – сополимер, наиболее распространенная в нашей стране добавка, используемая для разжижения бетона, позволяющая существенно снизить его водопотребность. Для анализа сополимеров и крупных молекул более удобно использовать метод масс-спектрометрии МАЛДИ [7]. На рис. 2 приведен масс-спектр МАЛДИ пластификатора и продуктов его деструкции, среди которых присутствуют пики протонированных молекул нафталинсульфокислоты с m/z 369, осколков сополимера, а также

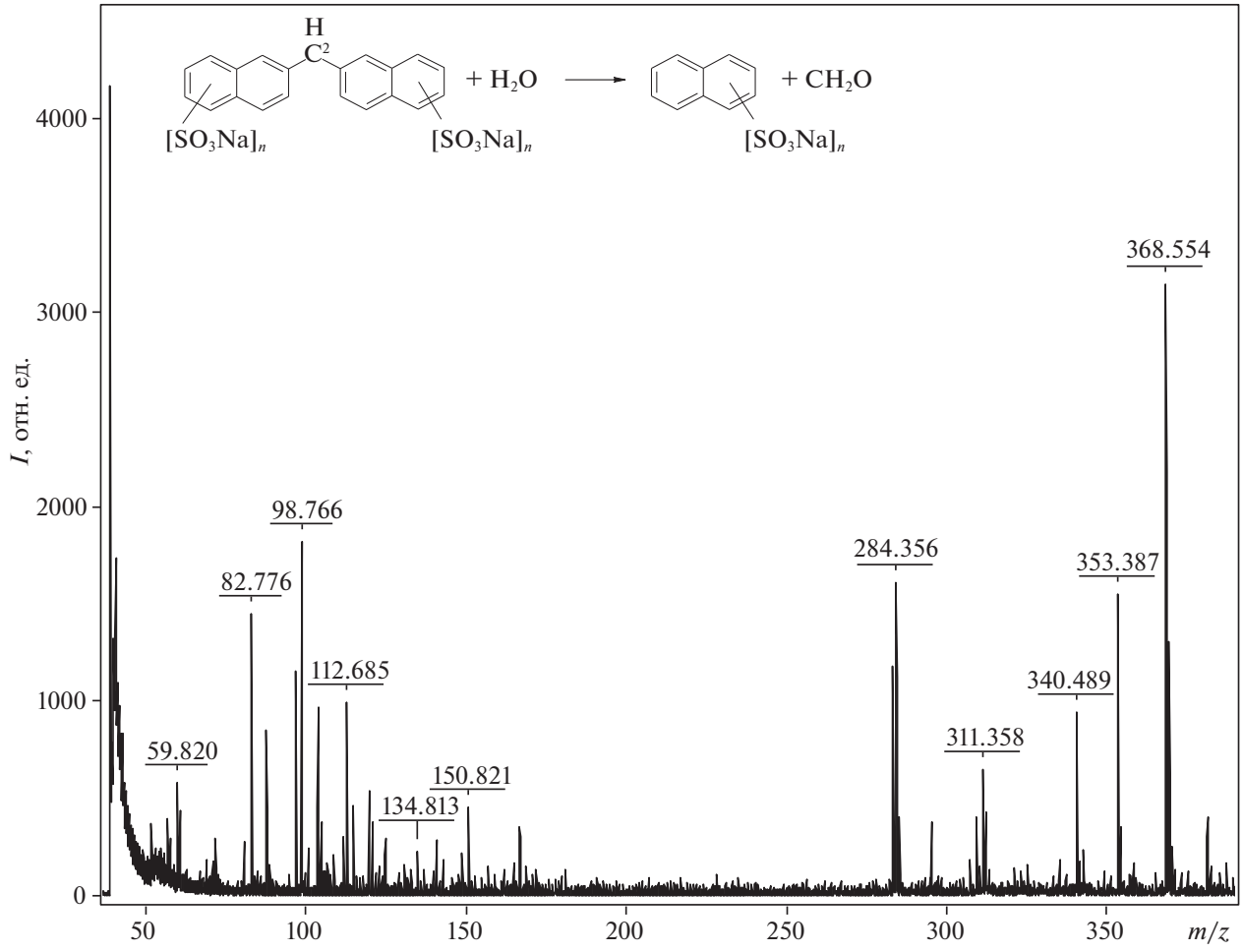


Рис. 2. МАЛДИ масс-спектр суперпластификатора СП-3 и продуктов его термодеструкции при 250°C.

токсичного продукта термогидролиза – формальдегида ($[MH]^+$ с m/z 31).

На рис. 3 приведены масс-термограммы образца бетона № 2, содержащего суперпластификатор и карбамид. Из образца № 2 при 100°C наблюдается максимальное выделение воды (масслинии с m/z 18 и 17), а также начинается выделение карбамида (молекулярный ион с m/z 60, основные осколочные ионы с m/z 44 и 17 [5]) и продуктов его гидролиза – аммиака (молекулярный ион с m/z 17) и CO_2 (m/z 44). Максимум выделения молекулярного карбамида из бетона – 180°C (E_a = 70 кДж/моль, n = 1). При дальнейшем повышении температуры до 250°C оставшийся в порах карбамид разлагается с выделением аммиака (E_a = 90 кДж/моль, n = 2) и CO_2 (E_a = 160 кДж/моль, n = 2). Дальнейший рост выделения CO_2 обусловлен разложением суперпластификатора и, возможно, разложением сложных комплексных солей, образующихся в объеме цементного камня при реакции аммиака с углекислым газом.

Чистый карбамид (рис. 4) в тех же экспериментальных условиях максимально сублимируется при температуре 130°C (E_a = 55 кДж/моль, n = 1) с одновременным разложением на аммиак (m/z 17) и CO_2 (m/z 44).

Смещение температурного интервала выделения карбамида и продуктов его разложения из бетона № 2, по сравнению с сублимацией чистого карбамида, в основном связано с наличием микропор в бетоне, что замедляет диффузию и затрудняет выделение молекул из объема материала. Такое замедление будет способствовать взаимодействую аммиака с CO_2 с образованием карбонатов и бикарбонатов аммония, других сложных комплексных солей, где ион аммония частично замещает ионы натрия и калия цементного камня. Карбонаты и бикарбонаты аммония были обнаружены в бетоне № 2 методом МАЛДИ-МС. Выделение аммиака из бетона продолжается вплоть до 300°C, возможно, из-за хемосорбции аммиака в пористом пространстве или разложения солей аммония. В той же области на-

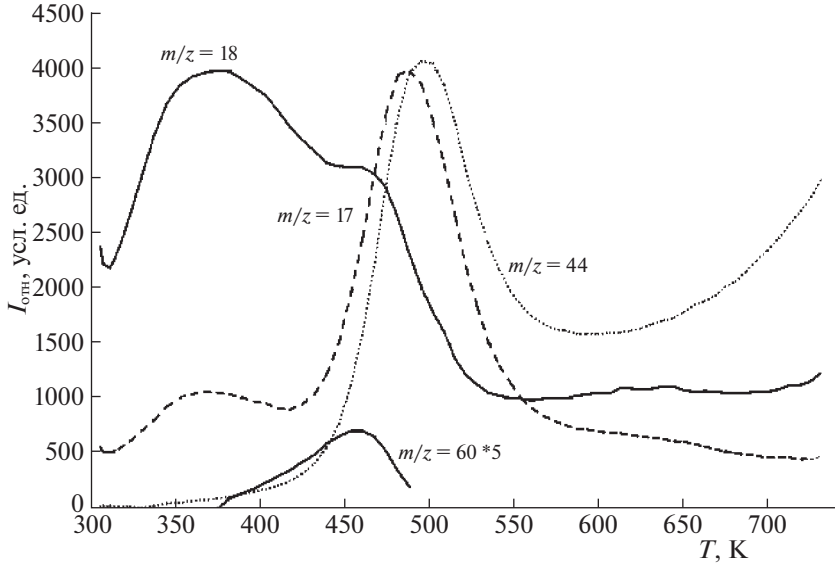


Рис. 3. Масс-термограммы образца бетона № 2, содержащего карбамид и суперпластификатор.

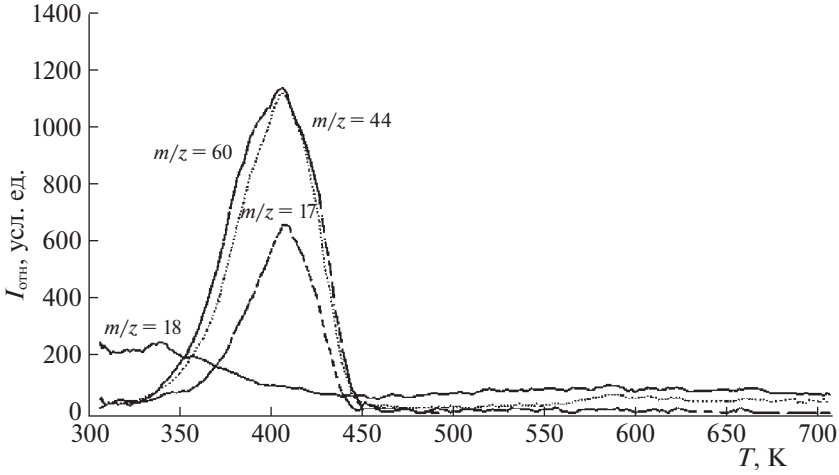


Рис. 4. Масс-термограммы карбамида.

блюдается выделение токсичных продуктов распада суперпластификатора.

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали, что при термообогреве бетона с органическими модификаторами необходимо выдерживать температуру обогрева не выше 100°C, так как термическая обработка модифицированного бетона может сопровождаться как выделением в газовую среду токсичных продуктов распада модификаторов, так и их накоплением в системе пор бетона, что ухудшит его эксплуатационные качества.

Методом термодесорбционной масс-спектрометрии установлено, что термическая обработка бетона выше 100°C сопровождается гидролизом противоморозной добавки (карбамида) с образованием аммиака и углекислого газа. Выделение аммиака из бетона продолжается до 300°C. В той же области температур наблюдается выделение токсичных продуктов термогидролиза суперпластификатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Центр коллективного пользования ИФХЭ РАН за предоставленное для исследований оборудование.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Копылов В.Д.* Устройство монолитных бетонных конструкций при отрицательных температурах среды. М.: АСВ, 2014.
2. *Ghosh R.S., Mustard J.N.* // Canadian J. Civil Engineering. 2011. № 10 (3). P. 510.
3. *Рамачандран В.С.* Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1988.
4. *Изотов В.С., Соколова Ю.А.* Химические добавки для модификации бетона. М.: Палеотип, 2006.
5. *Лебедев А.Т.* Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ, 2003.
6. *Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С.* Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980.
7. *Polunin K.E., Goncharova I.S., Ulyanov A.V. et al.* // Colloid J. 2017. V. 79. N. 2. P. 250. [*Полунин К.Е., Гончарова И.С., Ульянов А.В. и др.* // Коллоидн. журн. 2017. Т. 79. № 2 С. 198]. https://doi.org/10.1134/S1061933X17020090