



УДК 541.543

Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование процессов разложения карбамида в бетоне

Ульянов А.В.¹, Гончарова И.С.¹, Буряк А.К.¹, Худяков С.А.²,
Коровяков В.Ф.³, Воропаева Р.И.³, Тищенко С.А.³, Черанев А.И.³

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва

²ЗАО «ИНВЕСТСТРОЙ-15», Москва

³Государственное унитарное предприятие «Научно-исследовательский институт московского строительства «НИИМосстрой», Москва

Поступила в редакцию 23.03.2013 г.

Аннотация

Проведено термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование процессов термодеструкции модельных образцов бетона содержащего противоморозную добавку – карбамид. Показано, что в процессе эксплуатации происходит разложение карбамида с выделением в газовую фазу аммиака и углекислого газа. Проведена оценка энергетики процессов термодеструкции. Выяснено, что термообработка не позволяет удалить карбамид и аммиак из объема бетона.

Ключевые слова: термодесорбционная масс-спектрометрия, карбамид, аммиак, бетон.

Thermal desorption mass-spectrometry investigation of the processes of thermal destruction of concrete samples containing antifreezing urea additive was performed. It was demonstrated that the decomposition of urea took place with ammonium and carbon dioxide release to the gas phase during the exploitation. The process of thermal destruction and its energy are evaluated. It was found out that the heat treatment doesn't allow to remove of urea and ammonium from concrete volume.

Keywords: thermal desorption mass spectrometry, urea, ammonium, concrete

Введение

Карбамид (мочевина) известная и широко применяемая добавка к бетону, позволяющая модифицировать его морозостойкость, удобоукладываемость и прочность [1]. Карбамид в качестве добавки допущен к применению еще с 70-х годов 20 века и сейчас широко используется при производстве бетона для жилых и производственных помещений [2, 3].

Проблемы, возникающие при использовании бетона с карбамидом, известны еще с 80-х годов, когда впервые столкнулись с выделением аммиака, образующегося при разложении карбамида. Вместе с тем не проводилось специальных исследований, позволяющих выяснить причины интенсивного выделения аммиака из одних бетонов, при меньшем или отсутствии такого выделения из других.

Цель настоящей работы – проведение физико-химических исследований процессов разложения карбамида в модельных образцах бетона.

Эксперимент

Модельные образцы готовили, смешивая цемент, песок и пластификатор СП-3 в стандартных соотношениях, варьируя содержание карбамида: 150, 112,5 и 75 г на 10 кг бетонной смеси. В качестве контрольных образцов были использованы стандартные цементно-песчаные растворы в соотношении 1:3 при соотношении вода/цемент (В/Ц) - 0,4.

Исходные компоненты: Портланд цемент – Сланцевский цементный завод, Ленинградская обл.; песок - ЗАО «Богаевский песок»; пластифицирующая добавка – суперпластификатор - «Полипласт СП-3» - ООО «Полипласт Новомосковск» (из расчета 6,4 кг/м³ бетонной смеси). Испытуемые образцы - (кубы 15x15 см).

Технология формования образцов воспроизводила условия зимнего бетонирования:

- заформованные образцы после выдержки в течение 1,5 часа в полиэтиленовой пленке помещали в термошкаф с температурой 40° С и выдерживали в течение 24 часов, после чего охлаждали до комнатной температуры, вынимали из форм (распалубливали) и помещали в морозильный шкаф с температурой - 15°С, где выдерживали не менее трех суток.

- затем образцы хранили в условиях нормального твердения в течение 7 дней и оставляли при комнатной температуре до начала исследований. Перед анализом образцы дробили на прессе и хранили в герметичной упаковке из полиэтиленовой пленки. Виды образцов, условия их приготовления и последующей обработки обобщены в табл. 1.

Для изучения процессов разложения использовали термодесорбционный масс-спектрометрический метод (ТДМС), позволяющий проводить качественную и количественную идентификацию выделяющихся веществ и оценку энергетических параметров протекающих процессов. При термодесорбционном исследовании образец помещается в кварцевый капилляр и нагревается со скоростью 1 - 100°С в минуту, в настоящей работе 20°С, в интервале от 30 до 400 - 450°С. Продукты термодесорбции поступают непосредственно в ионизационную камеру. Такой метод исследования позволяет определять присутствующие на поверхности и в объеме материала соединения и продукты их термического разложения. Поскольку термодесорбционный эксперимент проводят в вакууме (давление 10⁻⁶ мм. рт. ст.), то адсорбированный и частично хемосорбированный аммиак, как и другие летучие продукты, удаляется в вакуум, а определять можно хемосорбированные, входящие в состав соединений и образующиеся в качестве продуктов деструкции соединения.

Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование позволяет определять энергии активации процессов образования обнаруженных соединений на основе расчетов, базирующихся на уравнении Аррениуса [4-6].

Контроль за содержанием аммиака в газовой фазе над образцами проводили газоанализатором атмосферного воздуха и рабочей зоны «ЭЛАН-ННЗ». Обнаружено содержание аммиака в диапазоне 0.5-100 мг/м³. Такой широкий разброс значений обусловлен условиями проведения анализа, которые варьируются от анализа в закрытом объеме, моделирующем непрветриваемое помещение, до измерения концентрации над открытым образцом, моделирующим помещение с интенсивной вентиляцией.

Таблица 1. Образцы бетонов

Образец	Состав	Дата приготовления	Сушка 40°C	Морозильная камера -15°C
9.04.12.-0	7.5 кг песка, 2.5 кг цемента марки 500, 1 л воды, 40 г. пластификатора СП-3	9.04.12	0	0
K407.9.04.12			1 сутки	5 суток
M.10.04.12	7.5 кг песка, 2.5 кг цемента марки 500, 1 л воды, 40 г. пластификатора СП-3, 75 г. мочевины	10.04.12	0	0
K407. M10.04.12			1 сутки	4 суток
19.04.12.M150-1+2	7.5 кг песка, 2.5 кг цемента марки 500, 1 л воды, 40 г. пластификатора СП-3, 150 г. мочевины	19.04.2012	0	0
K413.19.04.12.M150-1			1 сутки	3 суток
K413Б.3.05.12 M112.5-1	7.5 кг песка, 2.5 кг цемента марки 500, 1 л воды, 40 г. пластификатора СП-3, 112.5 г. мочевины	03.05.2012	1 сутки	5 суток

Содержание аммиака в объеме бетона определяли, растворяя навеску образца бетона весом 10 г. в 25 мл дистиллированной воды. Суспензии давали отстояться в течение 30 минут, после чего отфильтровывали осадок через фильтр «синяя лента», подкисляли до нейтральной среды фосфорной кислотой и проводили анализ фильтрата с помощью ионселективных электродов. Для измерений использовались жидкостный многопараметрический анализатор «Экотест-2000», NH_4^+ -селективный электрод «Эком» (фирма «Эконикс»), вспомогательный хлорсеребряный электрод «ЭВЛ-1МЗ.1». Время выдержки электродов в пробе составляло 2 минуты, после чего регистрировали полученный результат. Полученная величина электродвижущей силы (ЭДС) соотносилась с уравнением, полученным из градуировочного графика, и использовалась для расчёта содержания аммонийных ионов на 1 г. каждого отдельного образца и пересчитывалась в процентное содержание. Пример полученных данных для нескольких модельных образцов приведен в таблице 2.

Таблица 2. Содержание иона аммония в смывах с бетона для образцов с разным содержанием карбамида

Образец, дата изготовления	Содержание NH_4^+ в бетоне в %.
K413-М (10.04.12)	0.003
K407 М-150-2(19.04.12)	0.0026
K413Б М-112,5 (03.05.12)	0.0024

Обсуждение результатов

В настоящей работе расчеты энергий активации процессов выделения аммиака, углекислого газа, воды и карбамида и порядки реакций этих процессов проводили методом характеристических точек [4, 6]. Полученные результаты приведены в таблице 2. На рис.1, 2, 3 представлены масс-хроматограммы по молекулярным ионам соединений, выделяющихся из образцов бетона в процессе нагрева: углекислого газа ($m/z=44$), аммиака ($m/z=17$), воды ($m/z=18$) и карбамида ($m/z=60$), а также кривая полного ионного тока (ПИТ). По оси абсцисс отложена температура в К, а по оси ординат – интенсивность соответствующего иона в масс-спектре, зарегистрированном при этой температуре, в условных (относительных) единицах. Из таблицы и масс-хроматограмм по молекулярным ионам выделяющихся веществ (рис. 1, 2, 3) видно, что процессы выделения аммиака и углекислого газа протекают в разных температурных интервалах и с разными энергиями. Причина этого в том, что углекислый газ может выделяться не только в процессе разложения карбамида, но и многих других органических соединений, в частности пластификатора СП-3. Еще одним процессом, обуславливающим выделение углекислого газа, может быть процесс разложения карбоната аммония, предположительно образующегося при разложении карбамида и реакции аммиака, продукта гидролиза карбамида, с углекислым газом, присутствующим в атмосферном воздухе и проникающим в поры бетона. Сублимация чистого карбамида протекает в диапазоне температур 360 – 460 К, а выделение из объема бетона при 380 – 510 К, что не соответствует наблюдаемым температурным интервалам выделения аммиака и углекислого газа из образцов бетона. Поэтому ионы с $m/z = 17$ и 44 Да (Дальтона), наблюдаемые в его спектре, не вносят своего вклада в термодесорбционные кривые, обусловленные выделением аммиака и углекислого газа при термодеструкции карбамида и карбонатов аммония. Таким образом, в термодесорбционную кривую выделения углекислого газа вносят вклад несколько процессов и можно предполагать, что большее влияние оказывает разложение органических пластификаторов и карбонатов, а не только разложение карбамида [4, 7].

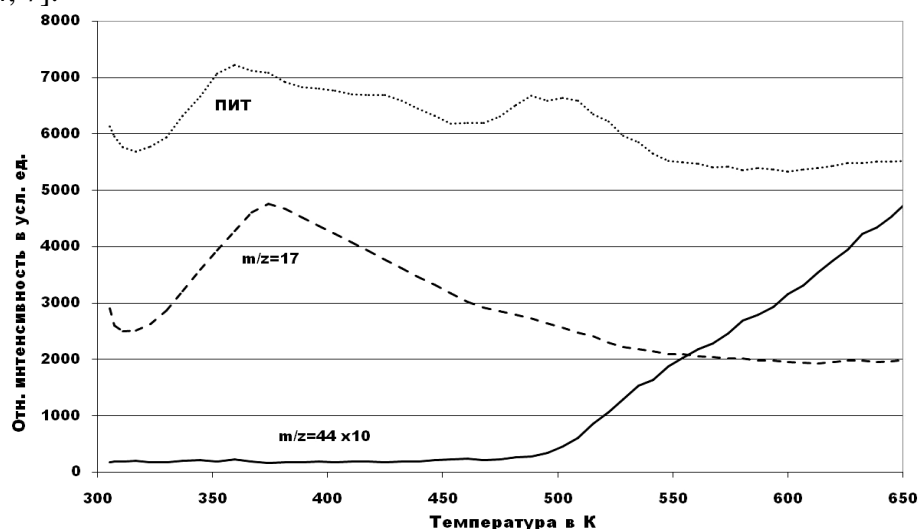


Рис. 1. Масс-термограммы по полному ионному току (ПИТ) и молекулярным ионам аммиака ($m/z=17$) и углекислого газа ($m/z=44$) для образца K407.9.04.12

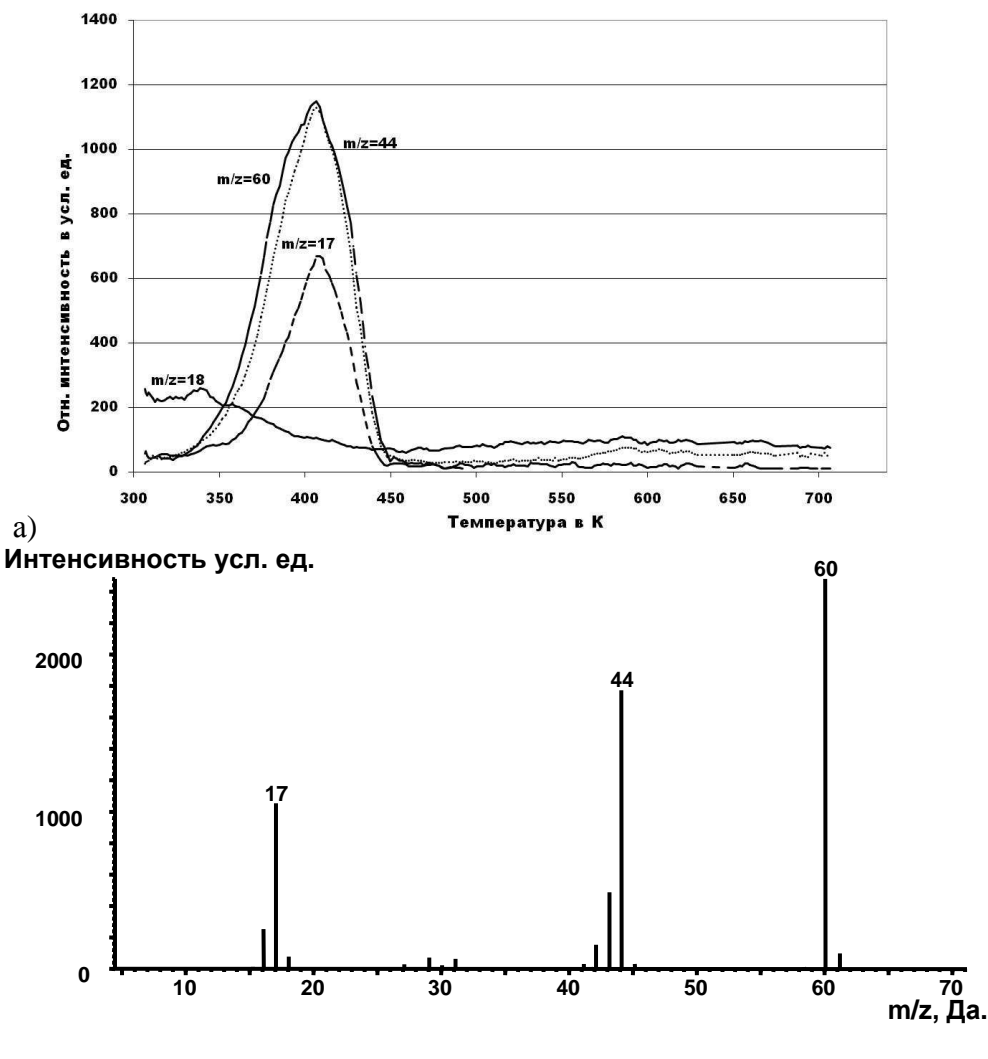
Выделение аммиака также обусловлено несколькими процессами: разложение карбамида, разложение карбоната и бикарбоната аммония. Можно предполагать, что

в объеме бетона аммиак может присутствовать в адсорбированном виде в микропорах, в том числе в виде водного раствора, в хемосорбированном виде и входить в структуру цементного камня. Сопоставление температурных диапазонов этих процессов, определенных для чистых веществ, позволяет утверждать, что, в основном, аммиак выделяется в процессе разложения карбамида и сложных комплексных солей в объеме цементного камня, где ион аммония частично замещает ионы натрия и калия. Косвенным подтверждением этих предположений служат данные Таблицы 2, где приведено количество аммиака, вымываемого из объема бетона водой. Из таблицы следует, что содержание связанного в соли аммиака находится на уровне 10^{-3} %.

Таблица 3. Термодинамические характеристики процесса термодеструкции добавок в бетон для образцов с разным содержанием карбамида

Молекула	T _{макс.} К	Диапазон выделения, К	E _{акт. дес.} , кДж/моль	Порядок реакции
Карбамид	405	320 – 450	55	1
K413Б.3.05.12. M112,5-1				
NH ₃	495	420 – 600	140	1.8
CO ₂	520	470 – 580	80	2
H ₂ O	373	300 – 440	30	2
K407.M.10.04.12.				
NH ₃	500	420 – 600	120	1.7
CO ₂	-	500 - 750	70	-
H ₂ O	373	300 – 440	30	2
19.04.12.M150-1+2				
NH ₃	505	420 – 600	95	1.6
CO ₂	-	300 - 500	100	-
H ₂ O	373	300 – 440	30	2
K413.19.04.12.M 150-1				
NH ₃	510	420 – 600	90	1.7
CO ₂	520	470 – 580	160	2,7
H ₂ O	373	300 – 440	30	2
Карбамид	458	380 – 510	70	1

Наличие в бетоне макро-, мезо- и микропор, включая закрытые поры, затрудняет выделение молекул карбамида и продуктов его разложения из объема материала. Такое диффузионное «замедление» приводит к тому, что энергии активации выделения чистого карбамида и углекислого газа и аммиака, образующихся при разложении карбамида и карбонатов аммония, отличаются от наблюдаемых при термодесорбции из бетона, таблица 3. При рассмотрении кинетических характеристик процесса разложения, энергии активации E_{акт. дес.} и порядка реакции, N, таблица 3, видно, что для аммиака и углекислого газа наблюдаются высокие, в диапазоне 100 кДж/моль, E_{акт. дес.} и N, приблизительно 2. Такие величины указывают на протекание процессов термодеструкции соединений, содержащих аммиак и углекислый газ. В случае карбамида наблюдаются низкие энергии активации процессов, 50 - 70 кДж/моль и порядок реакции 1, что указывает на протекание процессов десорбции, осложненных диффузионным «замедлением», для свободного карбамида, десорбирующегося из бетона.



б)
Рис. 2. Масс-термограммы по молекулярным ионам воды ($m/z=18$), аммиака ($m/z=17$), углекислого газа ($m/z=44$) и карбамида ($m/z=60$) (а) для образца карбамида и масс-спектр карбамида (б)

В процессе приготовления бетонной смеси, ее твердения и последующего пребывания бетона в контакте с атмосферным воздухом в процессе его эксплуатации продолжают процессы разложения карбамида и, возможно, при определенных условиях, образование карбонатов аммония.

Из таблиц 2 и 3 видно, что эти процессы протекают с различной скоростью даже для образцов с похожими условиями приготовления и одинаковой концентрацией карбамида. Такие различия могут быть обусловлены и пробоподготовкой, поскольку измельчение бетона не позволяет получить однородные по химическому составу фракции образцов. Наличие неразложившегося карбамида в образцах даже через год их пребывания на воздухе, в условиях приближенных к условиям эксплуатации, т.е. при изменяющейся влажности воздуха, указывает на то, что карбамид, как и аммиак, может входить в состав сложных силикатов цементного камня. Рассмотрение температурных диапазонов выделения карбамида и аммиака из бетона указывает на невозможность их удаления при термической обработке бетона, поскольку это потребует слишком высоких температур, практически не достижимых в реальных условиях прогрева тепловыми пушками.

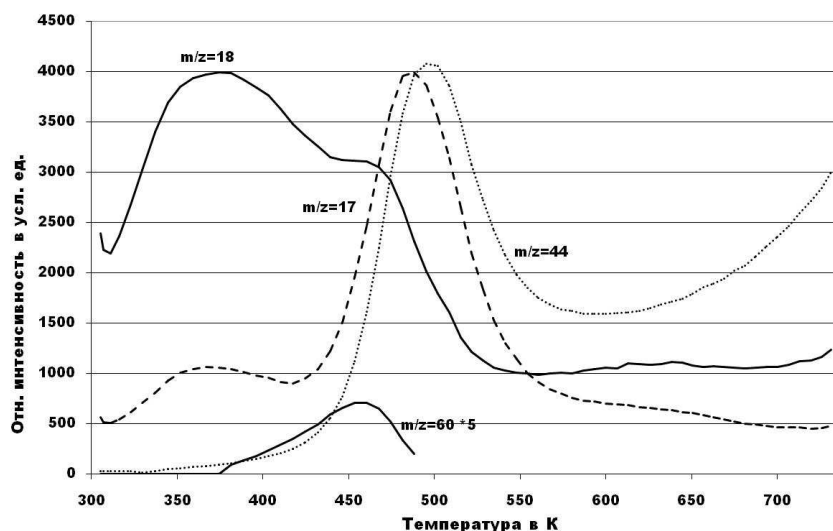


Рис. 3. Масс-термограммы по молекулярным ионам воды ($m/z=18$), аммиака ($m/z=17$), углекислого газа ($m/z=44$) и карбамида ($m/z=60$) для образца К413.19.04.12.М150-1

Заключение

Полученные результаты позволяют утверждать, что при изготовлении бетонной смеси большая часть карбамида разлагается и выделяется в виде аммиака и углекислого газа. Некоторое количество аммиака и карбамида остается в бетоне в адсорбированном и хемосорбированном состоянии и, вероятно, частично замещая натрий, кальций и калий в сложных силикатах цементного камня.

Список литературы

1. Миронов С.А., Лагойда А.В. Бетоны твердеющие на морозе. М.: Стройиздат. 1974. 263 с.
2. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, 1973, 207 с.
3. ГОСТ 2411-2003 Добавки для бетонов и строительных растворов. Общие технические условия.
4. Хмельницкий Р.А., Лукашенко И.М., Бродский Е.С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1980. 280 с.
5. Белоусова З.П., Варфоломеева В.В., Осянин В.А., Пурьгин П.П., Ульянов А.В., Буряк А.К. Термодесорбционное масс-спектрометрическое исследование изомерных производных N-азолилметилбензойных кислот // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т.11. N.3. С. 300-308.
6. Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В. Физико-химические основы применения термодесорбционной масс-спектрометрии для исследования ингибиторов и продуктов коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 2. С. 38-47.
7. Буряк А.К., Сердюк Т.М., Ульянов А.В. Практическое применение термодесорбционной масс-спектрометрии для исследования ингибиторов и продуктов коррозии // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 4. С. 33-41.
8. Химический энциклопедический словарь / под. ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия. 1983. 42 с.

Ульянов Алексей Владимирович – в.н.с., к.х.н., лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва, тел. (495) 330-19-29

Буряк Алексей Константинович – зав. лабораторией, д.х.н., лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Гончарова Ирина Сергеевна – аспирант, лаборатория физико-химических основ хроматографии и хромато-масс-спектрометрии Института физической химии и электрохимии им. А.Н.Фрумкина РАН, Москва

Худяков Сергей Александрович – генеральный директор, ЗАО «ИНВЕСТСТРОЙ-15», Москва

Коровяков Василий Федорович - д.т.н., проф., ГУП «НИИМосстрой», заместитель директора по научной работе, Москва

Воропаева Регина Ивановна – зав. лабораторией лаборатория отделочных работ ГУП «НИИМосстрой», Москва

Тищенко Светлана Анатольевна - ст. науч. сотрудник, к.х.н лаборатория отделочных работ ГУП «НИИМосстрой», Москва

Черанев Александр Иванович - вед. инженер, лаборатория отделочных работ ГУП «НИИМосстрой», Москва

Ul'yanov Aleksey V. – candidate of chemical sciences, Laboratory of Physical-chemical principles of chromatography and chromato-mass spectrometry, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Buryak Aleksey K. – head of laboratory, doctor of chemical sciences, Laboratory of Physical-chemical principles of chromatography and chromato-mass spectrometry, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow, akburyak@mail.ru

Goncharova Irina S. – postgraduate student, Laboratory of Physical-chemical principles of chromatography and chromato-mass spectrometry, Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry A.N. Frumkin, Russian Academy of Science, Moscow

Khudyakov Sergey A. – Director General, CJSC «INVESTSTROY-15», Moscow

Korovjakov Vasily F. - doctor of engineering, professor, State unitary enterprise «Scientific Research Institute of the Moscow construction», Moscow

Voropaeva Regina I. – head of laboratory, State unitary enterprise «Scientific Research Institute of the Moscow construction», laboratory of finishing construction materials and works, Moscow

Tishchenko Svetlana A. - laboratory of finishing construction materials and works, candidate of chemical sciences, State unitary enterprise «Scientific Research Institute of the Moscow construction», Moscow

Cheranev Aleksandr I. – engineer of laboratory of finishing construction materials and works, State unitary enterprise «Scientific Research Institute of the Moscow construction», Moscow