

ПРОБЛЕМА ЭМИССИИ АММИАКА ИЗ БЕТОННЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Шиманов В.Н.

ФГБОУ «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет», Санкт-Петербург, Россия (190005, г. Санкт-Петербург, ул. 2-я Красноармейская, 4), e-mail: shiman2@mail.ru

В данной статье рассматривается проблема экологической безопасности строительных материалов. В частности – проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций во внутрижилищную среду. Опасность эмиссии аммиака обусловлена его токсическим действием, которое проявляется не только при высоких концентрациях в условиях химических аварий, но и при превышении ПДК в среде обитания человека, что приводит к развитию хронических заболеваний. В статье проведен обзор источников эмиссии аммиака, которыми являются аммонийные соединения, амины, амиды, поступающие в бетон с сырьевыми компонентами. Наиболее значимый вклад в эмиссию аммиака из бетона могут вносить химические добавки, которые применяются в качестве модификаторов бетона и бетонной смеси. Так, противоморозные добавки на основе мочевины могут подвергаться гидролизу с длительным (более 10 лет) выделением газообразного аммиака из бетонных конструкций. Данная проблема требует всестороннего рассмотрения и разработки методов по снижению эмиссии аммиака.

Ключевые слова: эмиссия аммиака из бетонных конструкций, источники эмиссии аммиака, санитарно-гигиенические характеристики строительных материалов, технология производства бетона.

THE PROBLEM OF EMISSIONS OF AMMONIA FROM CONCRETE

Shimanov V.N.

Saint Petersburg State University of Civil Engineering and Architecture), Saint Petersburg, Russia (190005, Saint-Petersburg, street Vtoraya Krasnoarmeiskaia, 4), e-mail: shiman2@mail.ru

This article deals with the problem of environmental safety of construction materials. In particular the problem of ammonia emissions from the concrete constructions in the housing environment. The danger of ammonia emissions due to its toxicity, which manifests itself not only at high concentrations in a chemical accident, but when the maximum permissible concentration in the human environment, which leads to the development of chronic diseases. The article provides an overview of the sources of ammonia emissions, which are ammonium compounds, amines, amides, coming into the concrete with commodity components. The most significant contribution to the emission of ammonia from concrete can make the chemical additives that are used as modifiers of concrete and concrete mixes. Thus, antifreeze additives based on urea may be subjected to hydrolysis with the long-term (over 10 years) release of gaseous ammonia from concrete structures. This problem requires a comprehensive review and development of methods to reduce ammonia emissions.

Keywords: emissions of ammonia from the concrete constructions, sources of emissions of ammonia, the sanitary-and-hygienic characteristics of the building materials, technology of production of concrete.

Введение

Современная технология производства бетона успешно развивается в направлении химизации и использования техногенных отходов различных производств. В настоящее время в развитых странах мира практически весь применяемый в строительстве бетон содержит различного рода химические и минеральные добавки. Применение добавок является одним из наиболее универсальных, доступных и гибких способов управления технологией бетона. Перечень практически применяемых в качестве добавок к бетону веществ насчитывает десятки, а исследованных и предлагаемых – целые сотни. Вводятся они для регулирования свойств бетона, бетонной смеси и экономии цемента. Помимо очевидных преимуществ, химизация технологии производства бетона ставит новые проблемы,

связанные с качеством бетона в эколого-гигиеническом отношении. Если для полимерных материалов уже давно проводится большая работа по их санитарно-гигиенической оценке и разработке норм допустимого применения, то для бетона ощущается недостаток таких исследований. Между тем специалисты [6] одним из источников химического загрязнения воздушной среды жилых помещений видят строительные и отделочные материалы и конструкции, в том числе бетонные, выделяющие токсичные вещества. В результате загрязнения воздуха жилищ неуклонно растет число людей с аллергическими и другими заболеваниями.

На качество внутрижилищной среды могут оказывать влияние процессы длительного выделения вредных газообразных продуктов из состава компонентов, применяемых при изготовлении бетона, что влечет за собой загрязнение газовой среды в жилых помещениях. Авторы [8] приводят примеры таких процессов. Так, при определенных условиях возможны реакции сульфидных соединений в бетоне с медленным выделением во внутрижилищную среду сернистого газа (SO_2), а в некоторых случаях и сероводорода (H_2S). Появление даже ничтожных концентраций этих газов в воздухе жилых помещений создает дискомфортные условия. Источником сульфидов и других соединений серы в бетонах являются шлакопортландцемент и шлаки, применяемые в качестве заполнителей для бетона. Определенную опасность в этом плане могут представлять летучие вещества, содержащиеся в добавках или образующиеся при действии на них щелочной среды цемента. Например, в добавках, получаемых за счет конденсации циклических соединений с помощью формальдегида, последний может в дальнейшем постепенно выделяться из бетона [8]. Систематическое пребывание в воздушной среде с повышенными концентрациями формальдегида вызывает различные заболевания – конъюнктивиты, фарингиты, дерматиты, хронический бронхит, бронхиальную астму, заболевания печени и почек. Формальдегид обладает отдаленными последствиями – способствует возникновению и развитию аллергических и онкологических заболеваний.

Крайне важным аспектом данной темы является проблема эмиссии аммиака из бетонных конструкций в помещениях жилых и общественных зданий. Эмиссия аммиака из бетона – явление массовое, встречается во вновь построенных домах и имеет крайне негативный характер. Аммиак – NH_3 , нитрид водорода, бесцветный газ с резким запахом (нашатырного спирта), почти вдвое легче воздуха, температура кипения $-33,35$ °C. По токсическому действию аммиак относится к группе веществ удушающего и нейротропного действия, т.к. при ингаляционном поражении вызывает токсический отёк лёгких и тяжёлое поражение нервной системы. Аммиак обладает как местным, так и резорбтивным действием. Пары аммиака раздражают слизистые оболочки глаз и органов дыхания, а также кожные покровы,

вызывают обильное слезотечение, боль в глазах, химический ожог конъюнктивы и роговицы, потерю зрения, приступы кашля, покраснение и зуд кожи. Предельно допустимые концентрации (ПДК) аммиака в воздухе рабочей зоны составляет 20 мг/м³ [4]. Согласно гигиеническим нормативам ГН 2.1.6.1338-03 ПДК аммиака в атмосферном воздухе населённых мест равна: среднесуточная 0,04 мг/м³; максимальная разовая 0,2 мг/м³. При хронической интоксикации газообразным аммиаком отмечают головные боли, расстройства обмена веществ, понижение артериального давления, неврастению, хронические воспалительные заболевания верхних дыхательных путей, угнетение системы иммунитета и кроветворения и др. [3]. Таким образом, токсическое действие аммиака проявляется не только при высоких концентрациях в условиях химических аварий, но и при превышении ПДК в среде обитания человека, что приводит к развитию хронических патологий и инвалидизации.

Выделение аммиака из бетонных конструкций во внутрижилищную среду происходит из-за наличия в них азотсодержащих примесей, которые попадают в бетон вместе с сырьевыми компонентами. Аммиак образуется из тех азотсодержащих веществ, в которых степень окисления азота равна минус 3 (N³⁻) [9]. Можно выделить следующие наиболее вероятные причины и источники появления аммиака в бетоне:

- транспортировка цемента в неочищенных вагонах-цементовозах;
- наличие повышенного содержания интенсификаторов помола в цементе;
- наличие аммиака в золах-уноса, применяемых в качестве минеральной добавки в цементе и бетоне;
- химические добавки-модификаторы бетонной смеси и бетона, способные к образованию аммиака.

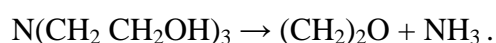
Транспортировка цемента в неочищенных вагонах-цементовозах

В связи с напряженной ситуацией с РЖД по износу подвижного состава, перевозящего цемент, не исключена возможность использования неочищенных вагонов. Так, в прессе [10] приводятся случаи поставки под погрузку цемента немытых вагонов, перевозивших минеральные удобрения. В результате этого возможно попадание азотных удобрений в цемент и далее в бетон. При определенных условиях (влажность, повышенная температура, присутствие щелочей) происходит разложение составляющих удобрений, и выделяется аммиак.

Наличие повышенного содержания интенсификатора помола в цементе

Источником соединений в цементе, которые способны к выделению аммиака, могут являться поверхностно активные вещества (ПАВ), такие как аминспирты. К подобным веществам можно отнести – триэтанолламин (ТЭА), диэтанолламин (ДЭА), моноэтанолламин (МЭА) или

другие подобные соединения, используемые иногда в качестве интенсификаторов помола цемента. Интенсификаторы помола – технологические добавки (ПАВ), вводимые при помоле клинкера, уменьшают поверхностную энергию частиц, что способствует облегчению помола, тем самым повышается производительность цементных мельниц, удельная поверхность частиц и другие показатели [2]. Наиболее эффективным и получившим широкое применение интенсификатором помола цементного клинкера является триэтаноламин. Теоретически триэтаноламин способен к гидролизу с образованием этиленоксида и выделением аммиака:



Однако при нормальных условиях все алканол амины стабильны и обладают высокой стойкостью в щелочной среде. Они используются уже в течение десятков лет, и ранее никогда не отмечалось их разложение в цементе с выделением газообразного аммиака [9].

Тем не менее экспериментальные данные свидетельствуют о способности цементов выделять аммиак. В работе [7] проводились исследования по определению эмиссии аммиака из бетонных смесей, приготовленных на портландцементях разных производителей, по методике, разработанной в Санкт-Петербургском государственном архитектурно-строительном университете (СПбГАСУ). Полученные в ходе проведенных испытаний результаты представлены на рисунке 1. Из рисунка следует, что все исследованные цементы способны в той или иной степени образовывать аммиак.

Причиной значительного выделения аммиака из бетонов, изготавливаемых на цементах, в которых содержатся интенсификаторы помола в виде аминов, может быть передозировка последних. В этом вопросе большое значение приобретает культура производства и человеческий фактор.

Стоит отметить, что по российским стандартам изменения в качестве цемента, произведенного с применением интенсификатора помола, никак не отражаются документально, т.е. производитель не обязан указывать в паспорте содержание и тип интенсификатора помола. Поэтому необходимо более полное раскрытие информации с указанием в вещественном составе цемента не только вида применяемого интенсификатора помола, но и его количества.

Важным также представляется совместимость интенсификатора помола цемента с такими активными компонентами бетона, как химические добавки. В настоящий момент ощущается недостаток информации, связанной с вопросами взаимодействия интенсификаторов помола цемента с другими составляющими бетонной смеси и бетона.

Количество выделяемого аммиака из цемента и золы

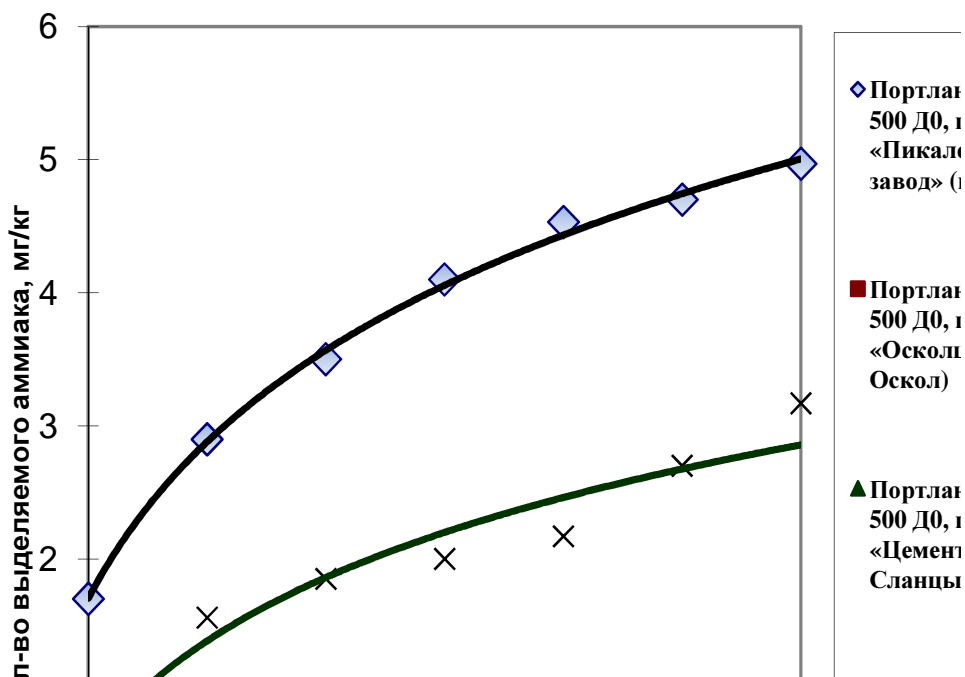


Рис. 1. Результаты исследования возможности образования аммиака в составе минеральных компонентов бетонной смеси [7].

Наличие аммиака в золах-уноса, применяемых в качестве минеральной добавки в цементе и бетоне

Зола-уноса представляет собой тонкодисперсный материал, состоящий, как правило, из частичек размером от долей микрона до 0,14 мм. Зола-уноса широко используется в технологии цемента и бетона в качестве минеральной добавки и вводится в цемент в количестве до 20% от массы по ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» либо в бетонные смеси согласно ГОСТ 25818-91 «Золы-уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия». Зола-уноса образуется в результате сжигания твердого топлива на тепловых электростанциях (ТЭС) и улавливается электрофильтрами.

Наличие аммиака в золе-уноса обусловлено тем, что на ТЭС для сокращения выбросов оксидов азота (NO_x) в атмосферу в поток дымовых газов инжектируется восстановительный агент, в качестве которого обычно применяют аммиак или мочевины, часть которого выводится из системы вместе с золой-уноса. Зола-уноса с низкой концентрацией аммиака содержит 50–120 мг $\text{NH}_3/\text{кг}$, средней концентрацией 250–600 мг $\text{NH}_3/\text{кг}$ и высокой степенью загрязнения аммиаком около 700–1200 мг $\text{NH}_3/\text{кг}$.

При наличии аммонизированной золы-уноса в бетонной смеси или растворе при затворении водой происходит выброс газообразного аммиака. При высоком содержании аммиака в золе концентрация аммиака в воздухе может превышать 20 мг/м^3 [13]. На этапе приготовления и укладки бетонной смеси или раствора выделяющиеся высокие концентрации аммиака создают неблагоприятные условия для рабочих, особенно при проведении работ в замкнутых пространствах при отсутствии вентиляции. Также в исследовании [13] было обнаружено, что более 50% от первоначально рассчитанного аммиака осталось в толще бетонной конструкции, и это остаточное количество аммиака будет диффундировать из бетона с очень низкой скоростью в течение многих месяцев. В долгосрочной перспективе эмиссия аммиака из подобных конструкций станет причиной загрязнения газовой среды в помещениях.

Химические добавки-модификаторы бетонной смеси и бетона, способные к образованию аммиака

Аммиак может образовываться по реакции гидролиза из амидо-, аминогрупп и аммонийных соединений, входящих в состав модификаторов. Часто такие соединения встречаются в пластификаторах, противоморозных добавках, добавках-ускорителях и комплексных модификаторах. К веществам, способным выступать в роли потенциального источника аммиака в бетонных конструкциях и применяемых в технологии бетона [1], можно отнести следующие:

- *сульфированные меламиноформальдегидные смолы*, входят в состав пластификаторов и суперпластификаторов;
- *аммонийная форма нитрата кальция* ($\text{Ca}_5\text{NH}_4(\text{NO}_3)_{11} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), используется в качестве ускорителя сроков схватывания и компонента в противоморозных добавках;
- *амиды карбоновых кислот с общей формулой RCONH_2* , входят в состав противоморозных добавок и ускорителей твердения;
- *алифатические моноаминомонокарбоновые кислоты (аминокислоты)*, например *аминоуксусная (гликоколь) $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$* ; *аминопропионовая (α -аланин) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$* ; *аминовалериановая (норвалин) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}(\text{NH}_2)\text{-COOH}$* , входят в состав добавок регуляторов твердения бетона;
- *гидроксид аммония (аммиачная вода) NH_4OH* , модификатор противоморозного действия;
- *нитрат аммония NH_4NO_3* , модификатор противоморозного действия;
- *карбамид или мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$* , модификатор противоморозного действия, а также составляющая комплексных модификаторов, получил наиболее широкое применение в практике строительства.

Большинство описанных выше соединений и веществ, при нормальных условиях стабильны в щелочной среде твердеющего цемента. Однако при совместном использовании с другими органическими или неорганическими соединениями, например пластификаторами, солями и т.п., последние могут интенсифицировать процесс распада азотсодержащего вещества с выделением аммиака. Нельзя также отвергать и гипотезу о том, что частицы цемента, содержащие различные количества тяжелых металлов или растворимых щелочей, могут выступать в качестве катализаторов процесса такой деструкции [9].

Анализируя источники [5; 11; 12; 14], можно сделать вывод, что большинство случаев загрязнения внутрижилищной среды аммиаком связано с введением в бетон мочевины в качестве противоморозной добавки. Рекомендуемые дозировки: до минус 5 °С – 8% массы цемента; до минус 10 °С – 10%; до минус 15 °С – 12% [1]. В зависимости от дозировки, полный выход аммиака из бетонной конструкции, содержащей основанную на мочеvine противоморозную добавку, может занять более 10 лет [14]. Таким образом, эмиссия аммиака из бетонных конструкций, содержащих мочевины, может стать причиной загрязнения воздуха в помещениях в течение длительного периода времени.

Подводя итог, можно отметить следующие проблемы, вытекающие из рассматриваемой темы эмиссии аммиака из бетона:

- загрязнение воздуха внутрижилищной среды, вызывающее дискомфортные условия проживания и угрозу здоровью людей;
- дискомфортные, а порой и вредные условия труда у рабочих, производящих бетон;
- необходимость в специальных мерах по снижению эмиссии аммиака из бетона.

Эти обстоятельства обуславливают необходимость решения проблемы эмиссии аммиака из строительных конструкций в помещениях построенных зданий, а также разработки методов и средств прогнозирования и нейтрализации вредного воздействия аммонийных соединений и других вредных примесей, присутствующих в сырьевых компонентах бетонных смесей.

Список литературы

1. Батраков В.Г. Модифицированные бетоны. Теория и практика. – 2-е изд., перераб. и доп. – М., 1998. – 768 с.
2. Карибаев К.К. Поверхностно-активные вещества в производстве вяжущих материалов. – Алма-Ата : Наука КазССР, 1980. – 336 с.
3. Краткая медицинская энциклопедия / под ред. Г.В. Петровского. – 3-е изд. – М. : Советская энциклопедия, 1989. – Т. 1. – 624 с.

4. Лазарев Н.В. Вредные вещества в промышленности. Справочник для химиков, инженеров и врачей / под ред. Н.В. Лазарева и И.Д. Гадаскиной. – 7-е изд., перераб. и доп. – Л. : Химия, 1977. – Т. 3. Неорганические и элементарорганические соединения. – 608 с.
5. Миронов А.М., Нестеренко В.В. Исследование эффективности различных покрытий, снижающих эмиссию аммиака из бетона / СПбГАСУ. Отчет НИР № госрегистрации 01201065826. – СПб., 2011. – 52 с.
6. Передельский Л.В. Строительная экология : учебное пособие / Л.В. Передельский, О.Е. Приходченко. – Ростов н/Д. : Феникс, 2003. – 320 с.
7. Пухаренко О.Ю. Методы снижения эмиссии аммиака из бетона строительных конструкций : магистерская диссертация. – СПб., 2012.
8. Румянцева Е.Е. Экологическая безопасность строительных материалов, конструкций и изделий / Е.Е. Румянцева, Ю.Д. Губернский, Т.Ю. Кулакова. – М. : Университетская книга, 2011. – 200 с.
9. Сивков С.П. Эмиссия аммиака из цементных бетонов // Технологии бетона. – 2012. – № 5-6. – С. 15-17.
10. Чистый цемент в чистые вагоны // Строительство. – 2005. – № 1-2.
11. Higuchi Takayuki [et al]. Method for electrochemical treatment of ready mixed concrete : патент JP2004122620. Опубликовано: 22.04.2004.
12. Pollak Vladimir, Chodak Ivan. Method for the treatment of concrete : патент SK151099. Опубликовано: 11.06.2001.
13. Robert F. Rathbone, Thomas L. Robl. A Study of the Effects of Post-Combustion Ammonia Injection on Fly Ash Quality: Characterization of Ammonia Release from Concrete and Mortars Containing Fly Ash as a Pozzolanic Admixture / University of Kentucky Center for Applied Energy Research. Final Report – 2001. – P. 63.
14. Z. Bai. Emission of ammonia from indoor concrete wall and assessment of human exposure / Z. Bai [et al] // Environment International. – 2006. – Vol. 32. – № 3. – P. 303-311.

Рецензенты

Морозов В.И., д.т.н, директор ООО «ИнжСтройИнновация», г. Санкт-Петербург.

Хоритонов А.М., д.т.н., заместитель генерального директора по науке ООО «АЖИО», г. Санкт-Петербург.