

УДК 693.543.3

*ГОРЛЕНКО НИКОЛАЙ ПЕТРОВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
gorlen52@mail.ru*

*РУБАНОВ АЛЕКСАНДР ВИКТОРОВИЧ, канд. техн. наук, доцент,
rubal06@yandex.ru*

*САРКИСОВ ЮРИЙ СЕРГЕЕВИЧ, докт. техн. наук, профессор,
sarkisov@tsuab.ru*

*МАСЛЕНИЦЫНА ЛЮБОВЬ ВЛАДИМИРОВНА, студентка,
luybovmv@yandex.ru*

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
634003, г. Томск, пл. Соляная, 2*

ПРОТИВОМОРОЗНАЯ ДОБАВКА НА ОСНОВЕ НАТРИЕВОЙ СОЛИ ГЛИОКСАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ

В работе предложена новая органоминеральная противоморозная добавка на основе глиоксаля, получаемая путем синтеза органических и минеральных веществ. Выполнены экспериментальные исследования по структурообразованию и твердению цементных систем с противоморозными добавками на основе формиата натрия и натриевой соли глиоксалево́й кислоты. Приведено сравнение прочностных характеристик цементного камня и бетона с противоморозными добавками. Предлагаемая добавка к бетону может быть использована при возведении монолитных конструкций зданий в зимних условиях.

Ключевые слова: противоморозная добавка; формиат натрия; глиоксаль; способ получения добавки; прочность бетона.

*NIKOLAI P. GORLENKO, DSc, Professor,
gorlen52@mail.ru*

*ALEKSANDR V. RUBANOV, PhD, A/Professor,
rubal06@yandex.ru*

*YURII S. SARKISOV, DSc, Professor,
sarkisov@tsuab.ru*

*LYUBOV V. MASLENITSYNA, Student,
luybovmv@yandex.ru*

*Tomsk State University of Architecture and Building,
2, Solyanaya Sq., 634003, Tomsk, Russia*

ANTIFREEZE AGENT BASED ON SODIUM SALT OF GLYOXALIC ACID

The paper presents a new antifreeze organic agent based on oxalic aldehyde obtained by the substance synthesis. The research is carried out into the structure formation and hardening of cement systems having antifreeze agents based on sodium formate and sodium salt of glyoxalic acid. The paper presents the comparison of strength properties of cement brick and concrete with antifreeze agents. The suggested antifreeze agent can be used in monolithic construction under winter conditions.

Keywords: antifreeze agent; sodium formate; oxalic aldehyde; agent synthesis; concrete strength.

Существенным недостатком возведения монолитных конструкций является медленный набор прочности бетона. Особенно сильно это проявляется в зимнее время. Обеспечение требуемой прочности бетона при отрицательных температурах возможно как прогревными [1, 2], так и беспрогревными [3] методами выдерживания. Многообразие методов зимнего бетонирования свидетельствует о том, что среди них нет какого-либо универсального, пригодного для всех случаев. Каждый из методов имеет свои достоинства и недостатки, которые определяют область его применения как с технической, так и с экономической точек зрения.

Одним из наиболее простых и экономичных методов является метод выдерживания бетона с противоморозными добавками, понижающими температуру замерзания воды затворения. Однако кроме понижения температуры необходимо, чтобы добавка ускоряла процесс твердения бетона при отрицательных температурах без применения тепловой обработки. Приоритет в разработке противоморозных добавок принадлежит российским исследователям [4].

Совершенствование данного метода идет в направлении разработки новых составов противоморозных добавок. Синтез добавок, обеспечивающих ускорение твердения бетона при отрицательных температурах, – одно из ярких проявлений применения достижений химии в строительстве [5, 6]. Примером таких добавок является комплексная противоморозная добавка на основе формиата натрия ФНС (формиат натрия спиртовый) [7].

Известно [8], что при взаимодействии формальдегида (CH_2O) и щелочи (NaOH) при соотношении 2:1 в условиях стехиометрического синтеза образуется формиат натрия (HCOONa) и метанол (CH_3OH). При проведении такого синтеза при разном соотношении исходных веществ были получены продукты, содержащие 18–20 % формиата натрия (ФН) и 3,5–4 % метанола. Однако использование их в качестве противоморозных веществ не представляется возможным из-за большого содержания метанола, который не только пластифицирует, но и существенно замедляет твердение бетона.

С целью уменьшения содержания метанола нами ранее [7] было предложено взаимодействие формальдегида и щелочи проводить в молярном соотношении 1:1 в присутствии сокатализатора алюмината натрия в количестве 0,5–1 % массы щелочи.

При этом концентрация раствора щелочи составляла 20–40 %, а взаимодействие осуществлялось при температуре 30–50 °С в течение 30–90 мин. Именно равное соотношение исходных компонентов и присутствие сокатализатора обеспечивало такой ход процесса, в результате которого в конечном продукте содержалось на 25 % больше формиата натрия, чем при синтезе в стехиометрическом отношении, и на 30 % меньше метанола при небольшом количестве альдоз – продукта альдольной конденсации формальдегида по типу сахаров.

Для улучшения свойств добавки продукт нейтрализовался раствором серной кислоты (H_2SO_4) до pH 3–9. После нейтрализации образовывалось небольшое количество сульфатов алюминия ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$) и натрия (Na_2SO_4) – ускорителей твердения бетона.

Таким образом, проведенные исследования позволили разработать способ получения новой эффективной комплексной противоморозной добавки в виде водного раствора 32%-й концентрации, содержащей 25 % формиата натрия, 5 % сульфата натрия, 2 % метанола и 0,5 % сульфата алюминия. Комплексная добавка на основе формиата натрия, содержащая в своем составе противоморозный, пластифицирующий и ускоряющий твердение компоненты, придает бетону способность набирать прочность при отрицательных температурах. Особенно интенсифицируется нарастание прочности бетона при положительных температурах, что обусловлено уменьшением, по сравнению с бетоном без добавки, значения водоцементного отношения, а также содержанием в составе добавки небольшого количества ускорителей твердения.

Необходимо отметить, что формиат натрия входит в состав некоторых отходов химических производств, и в довольно больших количествах. Например, в добавке ФТП¹, которая представляет собой водный раствор 24%-й концентрации, содержится в среднем 25 % ФН. Аналогичным продуктом является и СФС², который используется в количестве 0,2–0,5 % в качестве добавки пластифицирующего действия. Содержание формиата натрия в добавке СФС составляет около 20 %, что позволило предположить возможность ее использования для интенсификации процесса твердения бетона при отрицательных температурах.

Бетон с добавкой СФС интенсивно твердеет в нормальных условиях при дозировке добавки 2–4 % массы цемента. При температуре –5 °С бетон с 2%-й добавкой медленно, но твердеет, приобретая за 28 сут 61 и 74 % проектной прочности в зависимости от марки портландцемента.

Использование отходов и вторичных продуктов химических производств, содержащих формиат натрия, значительно повышает экономическую эффективность их использования, однако не позволяет исключить отрицательного воздействия на окружающую среду.

Исходя из фундаментальных положений строительного материаловедения о том, что любой создаваемый материал должен отвечать как минимум четырем базовым критериям, а именно: а) быть технологически доступным и эффективным; б) экономически целесообразным; в) экологически безопасным, природосбалансированным и биосовместимым и г) энерго- и ресурсосберегающим [9], авторами представлялась интересной идея замены формальдегида на глиоксаль [10]. Уже непосредственное введение глиоксаля в систему «цемент – вода» в качестве противоморозной добавки позволило повысить не только прочность структур твердения, но и способность бетонов на их основе твердеть при отрицательных температурах.

Модифицирующее влияние глиоксаля на цементный камень видно из сравнения ИК-спектров контрольного и исследуемого образцов (рис. 1–2).

Выбор глиоксаля в качестве химической добавки обусловлен тем, что, во-первых, он способен образовывать полимерные структуры, а во-вторых,

¹ Рекомендации по применению бетона с противоморозной добавкой ФТП. М. : НИИЖБ, 1986. 14 с.

² ТУ 84512-13–82. Стабилизатор формиатно-спиртовой (водный раствор). 1982. 17 с.

удерживать воду и отдавать ее со временем в объем композиции, что, на наш взгляд, должно приводить к увеличению прочности структуры в целом.

Кроме того, глиоксаль ($O=CHCH=O$) является одной из разновидностей эпоксидной смолы. Введение его в состав материалов позволяет придать им влагостойкость, повысить их адгезию. При определенных условиях глиоксаль образует защитные пленки на поверхности материалов, является высокоэффективным веществом низкого токсичного действия [11].

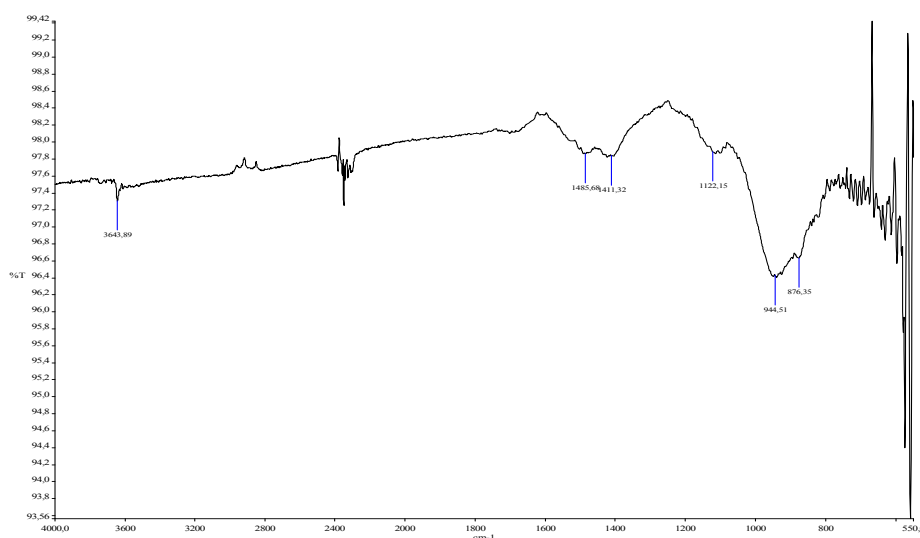


Рис. 1. ИК-спектр продуктов твердения системы «цемент – вода» (контрольный образец № 1) после 28 суток твердения

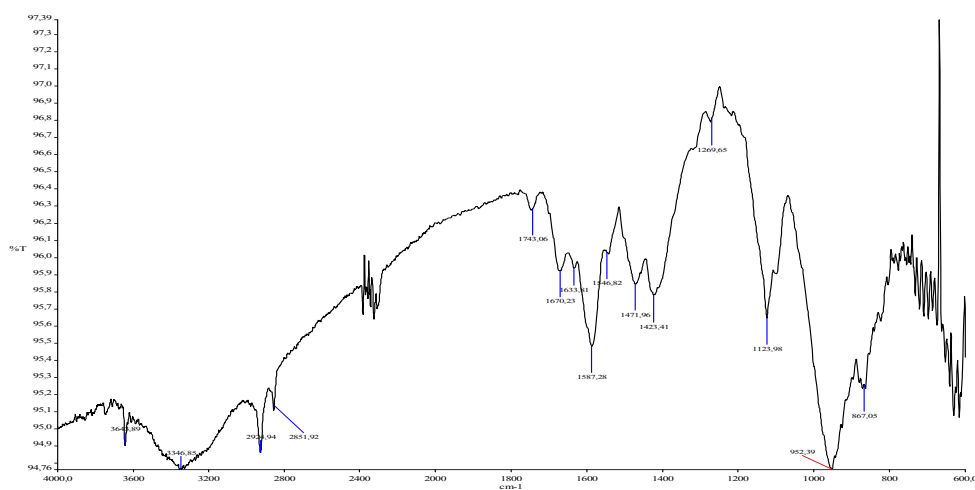


Рис. 2. ИК-спектры продуктов твердения системы «цемент – вода» с добавкой 0,16 % глиоксаля от массы воды после 28 сут твердения (образец № 2)

В ИК-спектрах модифицированных образцов цементного камня (рис. 2) наблюдаются существенные изменения в распределении пиков поглощения по сравнению с контрольным образцом. Отчетливо проявляются пики в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, что характеризует наличие свободных гидроксидных групп, 3342 см^{-1} – группа OH, связанная водородной связью; 1672 см^{-1} – группа CO кислот с внутримолекулярной водородной связью; $1587, 1469, 1429\text{ см}^{-1}$ – анионы COO^- в солях кислот. Эти данные показывают, что глиоксаль переходит в другие химические формы и наиболее вероятным является образование гликолевой кислоты. Так как pH среды цементного теста равен 12, то возможно протекание реакции Канницаро по механизму, представленному на рис. 3. В то же время при сравнении с ИК-спектром чистого глиоксаля следует, что это превращение осуществляется лишь частично.

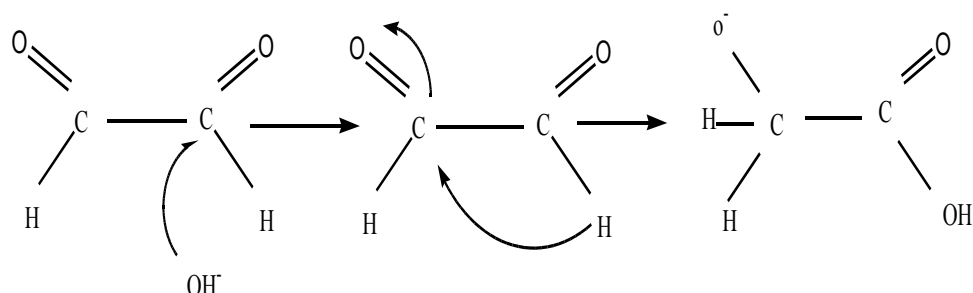


Рис. 3. Реакция образования гликолевой кислоты

Кроме того, известно, что в присутствии следов влаги жидкий глиоксаль превращается в твердый полимер (рис. 4), способный удерживать воду и выделять ее в более поздние сроки структурообразования системы «цемент – вода».

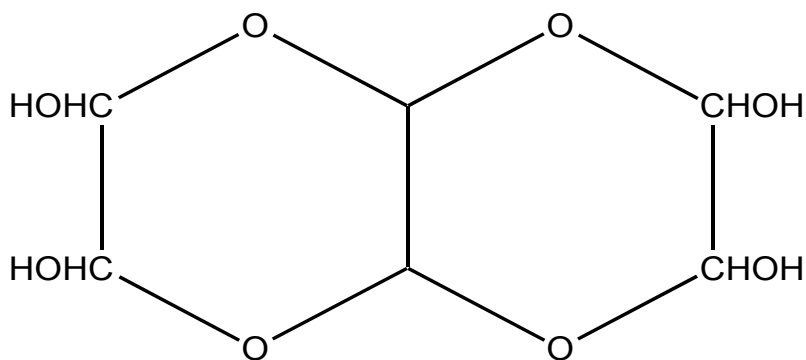


Рис. 4. Полимерная форма глиоксаля

Введение в цементную систему глиоксаля с последующим добавлением щелочи (NaOH) значительно усиливало противоморозный эффект. Это по-

служило дополнительным доводом в пользу синтеза добавки (на основе глиоксаля) – аналога формиата натрия.

Результаты выполненных исследований по твердению образцов цементного камня и бетона с оптимальным количеством противоморозных добавок представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Прочность бетона (1:1,78:3,3 ОК = 3–5 см) с противоморозными добавками

| № п/п | Вид добавки, % массы цемента | В/Ц | Прочность бетона, % от проектной, через | | | |
|-------|------------------------------|------|---|-----|-----|-----|
| | | | 28 сут твердения при температуре, °С | | | 56* |
| | | | 20 | –5 | –15 | |
| 1 | Без добавки | 0,5 | 100 | – | – | – |
| 2 | ФН | 0,45 | 94 | 76 | 38 | 95 |
| 3 | ФНС | 0,4 | 140 | 110 | 44 | 98 |
| 4 | Предлагаемая | 0,4 | 149 | 118 | 51 | 110 |

* 28 сут твердения при температуре –15 °С и 28 сут твердения при нормальной температуре.

Таблица 2

Прочность цементного камня (ПЦ М400, В/Ц = 0,38) с противоморозными добавками

| № п/п | Вид добавки, % массы цемента | Прочность ЦК, % от проектной, через 28 сут твердения при температуре, °С | | |
|-------|------------------------------|--|----|-----|
| | | 20 | –5 | –15 |
| 1 | Без добавки | 100 | – | – |
| 2 | ФН | 106 | 62 | 46 |
| 3 | ФНС | 114 | 88 | 53 |
| 4 | Предлагаемая | 118 | 95 | 62 |

Как видно из таблиц, предлагаемая противоморозная добавка на основе натриевой соли глиоксалевого кислоты интенсифицирует твердение бетона как при положительной, так и отрицательной температурах выдерживания.

При этом замена формальдегида на глиоксаль имеет и экологическое значение, придает синтезируемой добавке необходимые условия биосовместимости и природной сбалансированности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Нанокomпозиционное* тепловыделяющее покрытие для термоактивной опалубки / Т.Д. Малиновская, А.В. Рубанов, В.М. Калыгина, С.В. Мелентьев // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2010. – № 1. – С. 150–157.
2. *Руководство* по прогреву бетона в монолитных конструкциях / под ред. Б.А. Крылова. – М. : НИИЖБ, 2005. – 255 с.

3. Рубанов, А.В. Технология строительного производства в зимних условиях / А.В. Рубанов, Ю.П. Рачковский. – Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2008. – 145 с.
4. Рамачандран, В. Наука о бетоне / В. Рамачандран, Р. Фельдман, Д. Бодуэн. – М. : Стройиздат, 1973. – 207 с.
5. Учебное пособие по химии в строительстве / В.И. Сидоров, Ю.В. Доможилова, Е.И. Мартынычева [и др.] – М. : МГСУ, 2008. – 212 с.
6. Григорьева, Л.С. Химия в строительстве. – М.: МГСУ, 2010. – 104 с.
7. А. с. №1621421. СССР, МКИ С 04В 24/30. Способ приготовления добавки для бетонной смеси / А.В. Лагойда, О.Е. Королева, А.В. Рубанов, Р.Г. Жданова, Г.Н. Гвоздовский, В.М. Гаврилова, В.А. Павлова. Бюл. № 2. – 1991. – 3 с.
8. Уокер, Д.Ф. Формальдегид / Д.Ф. Уокер. – М. : Госхимиздат, 1957. – 608 с.
9. Саркисов Ю.С. Вяжущие вещества на основе оксидных систем // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 1. – С. 108–119.
10. Процессы структурообразования в системе «цемент – вода» при введении химической добавки глиоксала / Н.П. Горленко, Ю.С. Саркисов, В.А. Волков, А.К. Кульченко // Известия вузов. Физика. – 2014. – Т. 52. – № 2 – С. 127–132.
11. Глиоксаль / О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, Л.А. Петухов, А.С. Князев. – М. : Академия, 2007. – 248 с.

REFERENCES

1. Malinovskaya T.D., Rubanov A.V., Kalygina V.M., Melent'ev S.V. Nanokompozitsionnoe teplovydelyayushchee pokrytie dlya termoaktivnoi opalubki [Nanocomposite heat-emitting coating for thermosetting casing]. *Vestnik TSUAB*. 2010. No. 1. Pp. 150–157. (rus)
2. Krylov B.A. Rukovodstvo po progrevu betona v monolitynh konstrukcijah [Guide to concrete heating in in-situ constructions]. Moscow: NIIZhB Publ., 2005. 255 p. (rus)
3. Rubanov A.V., Rachkovskii Yu.P. Tehnologija stroitel'nogo proizvodstva v zimnih usloviyah [Technology of building production in winter conditions]. Tomsk : TSUAB Publ., 2008. 145 p. (rus)
4. Ramachandran V., Fel'dman R., Bodujen D. Nauka o betone [The study of concrete]. Stroyizdat Publ., 1973. 207 p. (rus)
5. Sidorov V.I., Domozhilova Ju.V., Martynycheva E.I. Uchebnoe posobie po himii v stroitel'stve [Textbook on chemistry in construction]. Moscow: MGSU Publ., 2008. 212 p. (rus)
6. Grigor'eva, L.S. Himija v stroitel'stve [Chemistry in construction]. Moscow : MGSU Publ., 2010. 104 p. (rus)
7. Lagoida A.V., Koroleva O.E., Rubanov A.V., Zhdanova R.G., Gvozдовskii G.N., Gavrilova V.M., Pavlova V.A. Author's certificate N 1621421.USSR, IPC C 04B 24/30. Sposob prigotovleniya dobavki dlya betonnoi smesi [Method of preparation of concrete mixture additive]. 1991. 3 p. (rus)
8. Walker J.F. Formaldehyde, Moscow: Goskhimizdat, 1957. 608 p. (transl. from Engl.)
9. Sarkisov Yu.S. Vyazhushchie veshchestva na osnove oksidnykh sistem [Binders based on oxide systems]. *Vestnik TSUAB*. 2013. No. 1. Pp. 108–119. (rus)
10. Gorlenko N.P., Sarkisov Ju.S., Volkov V.A., Kul'chenko A.K. Processy strukturoobrazovaniya v sisteme 'cement-voda' pri vvedenii himicheskoi dobavki glioksalja [Processes of structure formation in 'cement-water' system with the introduction of oxalic aldehyde chemical additive]. *Russian Physics Journal*, 2014. No. 52. Pp. 127–132. (rus)
11. Vodyankina O.V., Kurina L.N., Petukhov L.A., Knyazev A.S. Glioksal' [Oxalic aldehyde]. Moscow : ITs Akademiya. 2007. 248 p. (rus)