

УДК 620.197.3

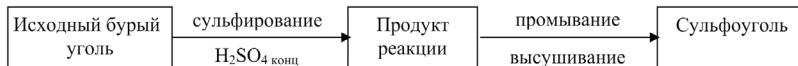
**МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПЛАСТИФИКАЦИИ  
БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И ЗАЩИТЫ АРМАТУРЫ ОТ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ****д.т.н., проф. В.Ф. Волошин, к.х.н., доц. В.С. Скопенко, В.В. Волошина**  
*Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры*

**Проблема.** Гуминовые вещества («ГВ») являются фактором риска для подземных сооружений. Они представлены двумя большими группами-гуминовыми кислотами («ГК») и фульвокислотами («ФК»). «ФК» особенно агрессивны по отношению к бетонным, железобетонным конструкциям и обсадной колонне. Механизмы агрессивного воздействия на подземные строительные сооружения подземной микробиоты и гуминовых веществ. Интенсивность взаимодействия зависит от концентрации «ГВ», температуры, влажности грунта, скорости потока грунтовых вод. Вода, просачивающаяся вдоль стен сооружений, кислород и сероводород, попадающие в подземное пространство могут существенно повлиять на активность подземной микробиоты и привести к активации процессов трансформации органических компонент грунтов [1-5]

**Актуальность работы.** Изучению процессов повреждения строительных конструкций под воздействием вышеуказанных факторов и уменьшению их воздействия является актуальной задачей, чему и посвящена настоящая работа.

Добавка для цементосодержащих смесей при технологии получения бетонных или железобетонных изделий должна иметь как пластифицирующие так и ингибирующие свойства. Для достижения поставленной цели модернизировали гуминовые вещества путем сульфирования. Технический результат – легкость получения добавки в виде сухого порошка и высокая пластифицирующая и ингибирующая эффективность.

Сульфирование бурого угля проводили по схеме:



Удовлетворительный выход сульфоугля достигается при температуре 40-80°C при времени сульфирования 5-8 часов, при массовом соотношении бурого угля и серной кислоты 1:3 [6].

Сульфогруппы в структуру гуминовых кислот вводили методом сульфирования концентрированной серной кислотой (98%).

При сульфировании [98] наблюдалось выделение газов (диоксидов и монооксида углерода и оксидов серы (IV, VI)), сопровождающихся легким всплыванием реакционной массы, особенно на начальных стадиях реакции. Выделение на начальной стадии реакции оксидов углерода происходит под действием серной кислоты в результате электрохимической окислительной деградации периферийной части структуры угольного вещества.

Механизм сульфирования ароматических соединений гуминовых веществ серной кислотой включает следующие электрохимические стадии:

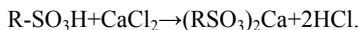
1.  $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3$
2.  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5^+ + \text{SO}_3 \rightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \begin{matrix} \text{H} \\ \text{SO}_3 \end{matrix}$
3.  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \begin{matrix} \text{H} \\ \text{SO}_3 \end{matrix} + \text{HSO}_4^- \rightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{SO}_4$
4.  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$

После окончания реакции сульфирования полученный реагент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Контролировали раствором барий хлорида ( $\text{BaCl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 \downarrow + 2\text{HCl}$ ) и универсальным индикатором (или pH-метром).

При этом получается смесь сульфогуминовых кислот с остаточным углем (сульфированный уголь). Сульфоуголь «СУ» высушивали. Надо избегать перегрева смесей, так как гуминовые кислоты неустойчивы к нагреванию. При нагревании выше  $100^\circ\text{C}$  они разлагаются с частичным декарбоксилированием и уменьшение растворимости в щелочных электролитах.

В структуре сульфоугля присутствует сильнокислотная сульфогруппа, слабокислотные карбоксильные группы и фенольные гидроксилы. Электролитическая диссоциации активных групп зависит от pH среды: фенольных гидроксидов при  $\text{pH} > 9$ , карбоксильных групп при  $\text{pH} > 5$ , а сульфогруппы полностью диссоциируют при всех значениях pH среды.

Карбоксильные группы не могут в значительных количествах поглощать ионы металлов из электролитов, потому что образуется сильная соляная кислота которая по мере течения обмена подавляет диссоциацию карбоксильных групп:



Нами установлено, что степень сульфирования бурого угля не имеет линейной зависимости от температуры и времени сульфирования. Максимум степени сульфирования наблюдается при температуре  $68^\circ\text{C}$  через 6 часов.

Способ получения сульфогуматов из бурого угля заключается в следующем. Бурый уголь размалывается в измельчительной машине до размера гранул 0,3-0,9 мм затем порошок из бурого угля сульфуют в сальфаторе серной кислотой (98%) при температуре  $68^\circ\text{C}$  в течении 6 часов при соотношении бурого угля и серной кислоты по массе 1:3 – 2:3; нейтрализует (в нейтрализаторе) полученный сульфоуголь 10-15% водным раствором натрия гидроксидом (до  $\text{pH} = 7-8$ ) в соотношении к исходному бурому углю 10:1 – 15:1; переводят его в водорастворимый остаточный бурый уголь центрифугированием (в центрифуге 0,35-0,4 часа), затем фугат смешивают с 10-15%-ным раствором хлоридной кислоты в объемном соотношении 10:6 -15:6 (в антикоррозионной емкости до  $\text{pH}=3-4$ ), проводят отстаивание в емкости 40-60 мин, для его уплотнения, смешивают жидкую фазу (насосами), затем подсушивают остаток при температуре  $40-60^\circ\text{C}$  до пастообразного состояния в сушильных аппаратах [7].

Таким образом основное технологическое оборудование в процессе производства сульфогуматов включает в себя: измельчительные машины, сульфаторы, нейтрализаторы, центрифуги, сушильные аппараты и вспомогательное оборудование.

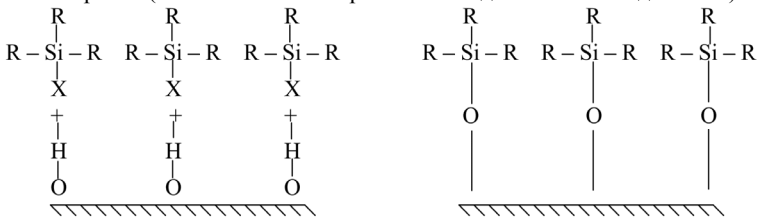
К вспомогательному оборудованию завода по производству сульфогуматов относятся насосы для перекачивания жидких химических реагентов, испарительные аппараты, компрессоры, вакуум-насосы, ловушки, мерники, объемные и весовые дозаторы.

КЖ - гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости. Кремнийорганические соединения обладают очень полезным свойством: нанесением на любой материал, они придают ему «гидрофобные», т.е. водоотталкивающие свойства.

Молекулы таких кремнийорганических гидрофобизаторов представляют собой полярную силоксановую цепь, содержащую как неполярные углеводные радикалы, так и активные группы или атомы (хлор, водород, алкокси или амино группы и др.) легко реагирующие с водой.

Гидрофобизирующее действие кремнийорганических соединений обусловлено образованием на обрабатываемой поверхности тончайшей ( $2 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-6}$  см) гидрофобной полимерной пленки.

Она возникает в результате взаимодействия активных атомов или групп гидрофобизатора с гидроксильными группами входящими в состав обрабатываемого материала (так как на его поверхности всегда имеются следы влаги).

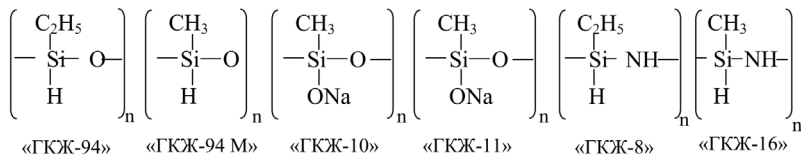


X=H, OH, Hal, NH<sub>2</sub>

Рис. 1 Образование гидрофобного (водозащитного) слоя при обработке поверхности кремнийорганическими гидрофобизаторами

Гидрофобные свойства этих пленок объясняется особой ориентацией молекул гидрофобизаторами при его нанесении на поверхности материала. Активные группы гидрофобизатора, реагируя с водой, адсорбированной поверхностью материала, образует связи «поверхность-кислород-кремний». Органические радикалы, связанные с кремнием, ориентируются при этом наружу, образуя внешний слой, который не смачивается водой, и таким образом предохраняет материал от проникновения влаги.

Обычно для гидрофобизации применяют такие легкогидролизующие кремний органические вещества, как алкилхлосиланы, алкисилазоны, алкисилазоны, алкилалкоксиланы, палимитил и полиэтилгидроксисилановые жидкости ГКЖ-94 и ГКЖ-94 М.

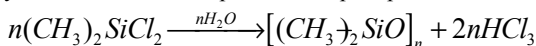


\*Приведенные формулы выражают состав технических продуктов.

Метил-этилсиликаты натрия (ГМК-10, ГКЖ-11), полиалкил гидридсиланы.

Выбор гидрофобизаторов в каждом конкретном случае определяется характером обрабатываемого материала.

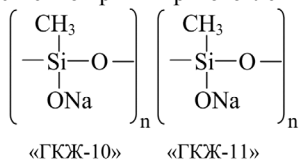
Химически стойкие материалы (некоторые строительные материалы, керамика, стекло, фарфор) обычно обрабатывают алкилхлорсиланами, так как на них не действует выделяющийся при этом хлоровод:



В тоже время наиболее широко используют полиалкилгидридсилоксановые жидкости (ГКЖ), которыми можно обрабатывать как неорганические так и органические материалы.

Чаще всего для гидрофобизации строительных материалов и изделий применяются алкилсиланолиты натрия («ГКЖ-10», «ГКЖ-11»).

Они хорошо растворимы в воде и применяются в виде водных растворов или вводятся в строительные материалы (цемент, известь, гипс и др.) непосредственно при их приготовлении.



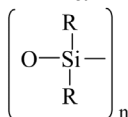
Эти гидрофобизаторы не имеют запаха и достаточно дешевы.

При этом можно обрабатывать ими поверхность конструкции или изделия, или всю массу материала (объемная обработка).

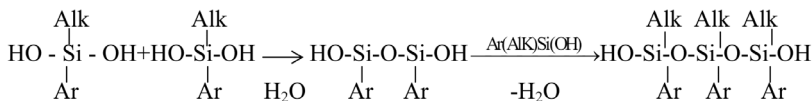
При гидрофобизации гипса 4%-ным раствором «ГКЖ-10» или «ГКЖ-11» водопоглощение его снижается в десятки раз. При этом значительно возрастает и морозостойкость гипсовых изделий.

«ГКЖ-10» и «ГКЖ-11» можно использовать и в качестве добавки в цементно-песчаные растворы для заделки стыков и трещин.

Кремний полимеры (полиорганосилоксаны)



Полиорганосилоксаны получают поликонденсацией органических производных ортокремневой кислоты, у которой одна или две гидроксильные группы замещены на алкильные или арильные группы.



Так как основная цепь этих полимеров построена из атомов кремния и кислорода, она обладает удивительными свойствами, сочетая в себе эластичность органических полимеров с твердостью и теплостойкостью неорганических веществ.

В основном их используют как соединения, обладающие прекрасными гидробными свойствами, при добавлении которых в бетоны достигается полная водостойкость последних.

Обработку цемента проводят препаратами «ГКЖ-10» или «ГКЖ-11». Эти вещества играют также роль пластифицирующих воздухововлекающих добавок. Они адсорбируются на зерна цемента, уменьшая трения между ними. Одновременно кремний органические соединения способствуют повышению однородности смесей, что, в свою очередь улучшает воздухоудерживающую способность цементного раствора, повышает морозостойкость бетона почти в 2 раза, повышает механическую прочность, трещиностойкость, газо- и водонепроницаемость, а также стойкость бетона к солевым растворам.

Таблица 1

Применение добавок, повышающих долговечность тяжелого бетона

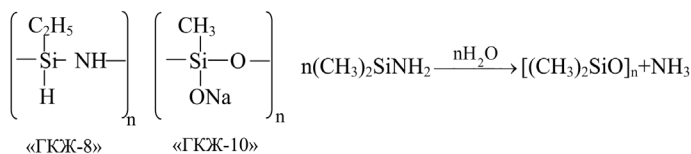
Добавка	Водопроницаемость	Морозостойкость			Солестойкость в средах		
		циклы			слабо	средне	сильно
		100-150	200-300	400-500	агрессивной	агрессивной	агрессивной
СГН	-	+	-	-	-	-	-
«ГКЖ-10»	+	-	-	+	+	-	-
«ГКЖ-11»	+	-	-	+	+	-	-
СГН+«ГКЖ-10»	+	+	+	+	+	+	+
СГН+«ГКЖ-11»	+	+	+	+	+	+	+

Примечания: 1) Знаком «+» указана целесообразность применения добавки, а «-» - нецелесообразность.

2) под солестойкостью подразумевается стойкость в условиях действия процессов электрохимической коррозии по СНиП 11-28-73.

3) Применение добавок в бетоны подвергающиеся агрессивному воздействию электролита не исключает их проверки требованиям СНиП 11-28-73

Органические вещества гидрофобизируют, как правило алкилсиланамми:



Добавки «ГКЖ-10» и «ГКЖ-11» поступают в виде готового водно-спиртового раствора 30%-ной концентрации и перед применением разбавляют водой до требуемой концентрации 0,1-0,2 % массы цемента в расчете на 100%-ю жидкость.

Добавки «ГКЖ-10» и «ГКЖ-11» вводят в смесь с «ГВ» для повышения водонепроницаемости, морозостойкости и повышения устойчивости железобетона в условиях электрохимической коррозии в растворах электролитов содержащих кислород, сероводород и хлориды.

Выводы: 1. Путем сульфирования получен сульфоуголь обладающий повышенным пластифицирующими свойствами.

2. Композиции сульфоугля и кремнийорганических силоксанов обладают повышенной водонепроницаемостью, морозостойкостью и устойчивостью железобетонных конструкций в хлоридно-кислородно-сероводосодержащих электролитах.

3. Созданы способы химической обработки тампонажных растворов электролитов (ХОТРЭ). Коррозионностойкий ХОТРЭ обеспечивают успех строительства скважин, где геологические условия продуктивности скважин характеризуются аномально высоким пластовым давлением (АВПД).

#### ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации/ Д.С. Орлов – М.: Из-во Московского Университета, 1990. – 325 с.
2. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых кислот / Д.С. Орлов // Гуминовые вещества в биосфере. – 1997. - № 2. – С. 6-27.
3. Христева Л.А. Роль гуминовой кислоты в питании растений и гуминовые удобрения / Л.А. Христева // Труды почвенного института им. В.В. Докучаева «Академия наук СССР». – 1951. – Т. 38. – С. 108-184.
4. Христева Л.А. Действие физиологически активных гуминовых кислот на растения при неблагоприятных внешних условиях / Л.А. Христова // Гуминовые удобрения. Теория и практика их применения. – 1973. – Т. 4. С. 5-23.
5. Колохов П.Г. Экстремальное развитие внутренней органической биокоррозии бетона инженерных сооружений глубокого заложения и ее опасность: Биоповреждения в строительстве / П.Г. Колохов // Материалы международной научно-технической конференции. – Саранск Морд ГУ, 2006. – С. 29-38.
6. Жамбал Д. Структурные особенности и свойства основных компонентов углей в процессах сульфирования автореф. дис. на соискан. учен. степени канд. хим. наук / Д. Жамбал – Улан-Батор, 1992. – 27 с.
7. Маркова К.И. Об изменении кислородсодержащих функциональных групп при среднетемпературном окислении углей различной степени углефикации / К.И. Маркова // Химия твердого топлива. – 1969. - № 5. – 62 с.