

УДК 620.197.3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ
С ОБСАДНОЙ КОЛОННОЙ И БЕТОНОМ В ПОДЗЕМНЫХ
ЭЛЕКТРОЛИТАХ СООРУЖЕНИЙ**

д.т.н., проф. В.Ф. Волошин, к.х.н., доц. В.С. Скопенко, В.В. Волошина
Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

Проблема. Производство бетонных, железобетонных конструкций и ингибированных тампонажных растворов электролитов связано с большим расходом остродефицитного клинкерного цемента. Снижение расхода цемента только на один составит экономию около миллиона тон цемента в год. Пластификаторы как высокоэффективные радоносители бетонных растворов вызывают при этом снижение воды в смесях и увеличение прочности бетона или ингибированных тампонажных [1] растворов электролитов. В качестве пластификаторов в последнее время начали использовать гуминовые вещества. Запасы сырья бурого угля, торфа, сапропеля в настоящее время неограниченны. Гуминовые вещества относят к классу высокомолекулярных ароматических полиоксикарбоновых кислот которые являются природными полиэлектролитами [2].

Актуальность. Изучение процессов электролитического взаимодействия арматуры обсадной колонны, строительных материалов и математических конструкций с гуминовыми веществами является актуальной задачей.

Изучение электротехнических процессов в этих системах и посвящена настоящая работа.

Гуминовые кислоты (ГК) получали из бурого угля однократной экстракцией (0,1 н) раствором натрий гидроксида при соотношении твердой и жидкой фаз 1:6 при температуре 20°C. Затем из экстракта 5% раствором хлоридной кислоты осаждали нерастворимый в воде осадок гуминовых кислот ГК и отделяли его центрифугированием. Промытые дистиллированной водой до pH 6-7 осадки сушили в сушильном шкафу при температуре 60°C до постоянной массы. Средняя молекулярная масса образцов ГК, составляла ~20000 [3].

За кинетикой процесса окисления следили газовольнометрически, измеряя количество поглощенного кислорода при постоянной температуре 60°C и постоянном давлении кислорода 760 мм.рт.ст [4].

Ответственными за реакции переноса с участием макромолекул гуминовых кислот являются хиноидные фрагменты, которые при одноэлектронном восстановлении образуют свободные радикалы семихиноны.

Помимо хиноидных фрагментов, вклад в окислительно-восстановительную емкость гуминовых кислот вносят фенольные гидроксилы, которые окисляются до феноксильных радикалов. Большинство реакций в строительном растворе протекают при участии свободных радикалов, которые обладают исключительной химической активностью. Активные кислые груп-

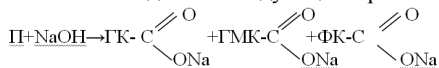
пы в составе ГК, являясь природными соединениями доступны, безвредны, обладают минимальным количеством побочных эффектов могут представлять альтернативный метод получения пластификаторов для строительных материалов.

Макромолекулы ГК представляют связанные между собой упорядоченные конденсированные ядра и неупорядоченную периферийную часть включающую полисахаридно-полипептидную фрагменты. При ядре и боковых участках макромолекул ГК находятся способные к диссоциации кислотные и основные группы, придающие этим соединениям свойства полиэлектролитов [5,6]. Состав функциональных и структура молекулярных фрагментов ГК зависит от их способов выделения.

Они имеют две части: негидролизуемую и гидролизуюмую [4]. Для достижения полноты извлечения ГК требуется измельчение и разупорядоченные структуры бурого угля и торфа. Гуминовые кислоты относятся к полиэлектролитам со слабо выраженными кислотными свойствами. Кислотные свойства обусловлены наличием в их структуре карбоксильных и гидроксильных групп, которые в основном и определяют реакционную способность этих природных органических соединений. Кислотные и карбоксильные, фенольные группы ГК образуют с катионами металлов связи ионного типа. Это является причиной хорошей диссоциации таких соединений в водных растворах и высокой растворимостью гуматов щелочных растворов электролитов. Эти же группы играют важную роль при взаимодействии ГК с минералами при образовании сложных железистых и железо-фосфатных мостиков между поверхностью частиц глинистого минерала с молекулою ГК. В результате твердофазовых реакций при механохимической обработке бурого угля или торфа щелочью происходит повышение доли карбоксильных групп и достаточно сильное снижение количества фенольных групп в составе ГК [7].

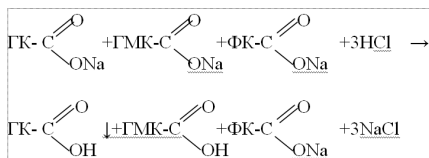
Гуминовые кислоты, в отличие от простых органических веществ, характеризуется полидисперсностью и обладают набором молекулярных масс.

Реакция извлечения ГВ сводятся к следующим простым уравнениям [8]:



где П – почва, бурый уголь или торф; ГК – радикал гуминовой кислоты; ФК – фульвокислоты; ГМК – гиматомелановой кислоты (гиматомелановая кислота).

Если к полученному щелочному раствору – экстракту добавить какой-либо кислоты, например HCl до pH 1-2, то выпадает осадок гуминовой и гиматомелановой кислот, а фульвокислоты остаются в растворе:



Осадки гуминовой и гумитомелановой кислот легко растворимы, их высушивают и получают черные порошки. Чтобы в чистом виде получить фульвокислоты, кислый раствор пропускают через активированный уголь, промывают водой и ацетоном, затем снова растворяют адсорбированные кислоты раствором щелочи. После анализа и пропускания через Н-катионит и высушивания получают темно-красные игольчатые фульвокислоты.

Из любого природного тела полностью извлечь все ГВ не удастся никакими приемами. Остающуюся нерастворимую часть ГВ называют гумином, свойства последнего очень похожи на свойства гуминовых кислот. А гумусовых веществах фульвокислоты преобладают над гуминовыми кислотами. Фульвокислоты – это водорастворимые электролиты, которые синтезируются почвенными микроорганизмами. Это соединения имеют низкую молекулярную массу. Они природные соединения с необыкновенными свойствами. Это органический электролит, который легко присоединяет минеральные вещества цементной смеси. Они растворяют минералы с образованием фульватов. Фульвакислоты – органические минералы в электролитическом растворе транспортируют минералы в бетонной смеси усиливает обменные процессы, восстанавливает электронный потенциал обсадной колонны. Фульвакислоты наиболее агрессивная фракция, имеет специфический элементарный состав – содержит 18 аминокислот и 74 органических минерала. Минералы, входящие в состав фульвокислот являются ионными поэтому легко диффундируют в тампонажном и бетонном электролите.

Растительные субстраты являются первоисточниками гумусовых веществ. В результате микробного разложения составных химических веществ растительных остатков (целлюлозы, лигнина, флавоноидов, танинов) и азото-содержащих соединений. Наблюдается явление поликонденсации и полимеризации образующихся поликонденсатов без участия микроорганизмов, то есть химическим путем. Гумус стабилизируется в результате взаимодействия с глинистыми минералами тампонажных растворов электролитов (ТРЭ). А в состав гумуса входят гуминовые кислоты (ГК) и фульвокислоты (ФН). Гуминовые кислоты – гетерополимерные соединения, в составе которых входит большее число бензольных и индильных единиц и углеводная часть.

Разработаны комплексные добавки для бетонной смеси составов, масс % [7, 8] компонент из группы: гуминовой и гумитомелановой кислоты (горный порошок), фульвокислоты (темно-красный состав) и гумины 30-40, «КОГМД» - 60-70. обозначив ее как «ГК-КОГМД».

«КОГМД» представляет собой сложный состав, масс %, гексаметилендиамин – 40-55, диаминоциклогексан – 6-10, аминокапронитрил – 7-10, адипонитрил – 8-10, вода – отсальное.

Введение комплексной добавки как «ГК-КОГМД» в бетонную смесь осуществляли следующим образом: цемент, песок, щебень и отходы металлургических производств загружали в смеситель и тщательно перемешивали затем вместе с водой затворения подают в смеситель комплексную добавку.

При использовании составной части добавки – гуминовой кислоты, которая не растворяется в воде, ее вводят в бетонную смесь двумя способами: в виде водной суспензии с водой затворения после размельчения в ступке добавляют в сухом виде к цементу, тщательно перемешав цемент и добавку «ГК-КОГМД».

Комплексную добавку «ГК-КОГМД» вводят в бетонную смесь в количестве 1,8 – 3,5 % от массы цемента. Прочность бетона определяли по стандартной методике (ГОСТ 10180-78). Степень защиты от коррозии арматуры составила 90-98%, прочность при сжатии равна 598 кгс/см.

С целью повышения эффективности защиты обсадной колонны и арматуры в бетоне от электрохимической коррозии создана комплексная добавка для тампонажных и бетонных смесей, масс % натрий нитрит («НН») – 37-54 экстракт бурого угля в алкиламиноэфирах («ЭБУА») – 45-63. Добавку «НН-ЭБУА» вводят в тампонажную смесь в количестве 0,15- 0,4 % от массы вяжущего.

Предложенный для этого «ЭБУА» представляет собой 30-40%-ный раствор бурого угля в алкиминоэфирах («ААЭ»), нерастворимые части которого определяют центрифугированием или фильтрованием. Получают экстракт следующим образом. Бурый уголь с влажностью 18-20%, из которого предварительно экстракцией бензином удалили битум из бункера через дозатор в винтовой шнек смеситель. В этот смеситель подают насосом смеси алкиламиноэфиров «ААЭ». Реакционную массу подвергают дополнительному измельчению в дробилке и после этого винтовыми шнеками-смесителями транспортируют готовый продукт на выход.

Как следует из результатов исследований [9-15] в цементных бетонах степень защиты арматуры в бетоне и обсадной колонны после 3-х месяцев воздействия агрессивного электролита в диапазоне температур 20-80°С составляет 70-99,9 %, а в бетонах на основе жидкого стекла – 80,5-99,4.

Вывод. 1. Приведены схемы электрохимических процессов гуминовых веществ с обсадной колонны и бетоном.

2. Созданы комплексные добавки «ГК-КОГМД» и «НН-ЭБУА» которые защищают обсадную колонну и бетон в интервале температур 20-80°С со степенью защиты от электрохимической коррозии 70-99,4 %.

3. Комплексная добавка «ГК-КОГМД» (бактерицид) защищает обсадную колонну от сульфатредуцирующих бактерий (СРБ), так как сероводород, со-

держась в продукции газовых и нефтяных скважин имеет, в основном, биогенное происхождение. Этот сероводород является продуктом жизнедеятельности СРБ.

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Гамаюнов Н.И. ионообменные процессы и их электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах / Н.И. Гамаюнов, В.И. Косов, Б.И. Масленников – Тверь, 1997. – 156 с.
2. Афанасьев Н.Ф. Добавки в бетоны и растворы / Н.Ф. Афанасьев, М.К. Целуйко – Киев: «Будівельник», 1989. – 127 с.
3. Рябчук М.И. Химия твердого топлива /М.И. Рябчук, Л.С. Степененко, О.Б. Максимов // – 1972. - № 2. – С. 10-15.
4. Эмануэль Н.М. Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений / Н.М. Эмануэль, Г.Е. Заиков, З.К. Мейзус - М.:Наука, 1973. – 124 с.
5. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов – М.,1990. – 325 с.
6. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса: учебное пособие / Д.С. Орлов, П.А. Гришина – М., 1981. – 272 с.
7. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфа после механоактивации: автореф. дис. на соискан. учен. степени канд. хим. наук / А.А. Иванов – Томск, 2005. – 23 с.
8. А.с. 1275887 СО4В 24/12 Комплексная добавка для бетонной смеси / В.Ф. Волошин, В.С. Бакуменко, Г.Д. Дибров - № 3848084/29-33; заявл. 22.01.1985; зарег. 8.08.1986 – 12с.
9. А.с. 1114008 СО4В 12/22 Комплексная добавка для бетонной смеси / В.Ф. Волошин, Г.Д. Дибров, С.Л. Прожуган - № 33556315/29-33; заявл. 17.02.1983; зарег. 15.05.1984 – 5 с.
10. А.с. 1469779 СО4В 22/08 Комплексная добавка для бетонной смеси / В.Ф. Волошин, Л.А. Мазолевская, В.С. Бакуменко, - № 4090785/31-33; заявл. 26.05.1988; зарег. 01.12.1988 – 6 с.
11. А.с. 114008 СО4В 13/22 Комплексная добавка для бетонной смеси / В.Ф. Волошин, Г.Д. Дибров, Ю.И. Петраков - № 3530815/29-33; зарег. 17.02.1983. опубликовано 15.03.1984. – 5 с.
12. А.с. 1595057 Е21 В 33/138 Тампонажный раствор / В.Ф. Волошин, В.С. Бакуменко, М.Х. Яныков - № 4608575; зарег. 25.11.1988. опубликовано 22.05.1990. – 7 с.
13. А.с. 1193960 С 04 13 24/18 Комплексная добавка для цементно-бетонной смеси / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.К. Рыков - № 3789656; зарег. 12.06.1984. опубликовано 22.07.1985. – 7 с.
14. А.с. 1403695 Е21 В 33/138 Тампонажный раствор / В.Ф. Волошин, Ю.И. Петраков, В.С. Скопенко - № 4059219; зарег. 25.04.1986. опубликовано 15.02.1988. – 10 с.
15. Ратинов В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов – М.:СК,1973 – С. 17-19.