

УДК 620.197.3

**МОДИФИКАЦИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ПЛАСТИФИКАЦИИ
БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ И ЗАЩИТЫ АРМАТУРЫ ОТ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ**

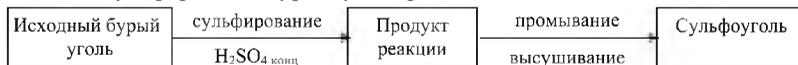
д.т.н., проф. В.Ф. Волошин, к.х.н., доц. В.С. Скопенко, В.В. Волошина
Приднепровская государственная академия строительства и архитектуры

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 вспениванием 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:

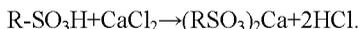
1. $2\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \overset{+}{\text{H}}_3\text{O} + \text{HSO}_4^- + \text{SO}_3$
2. $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}_6\text{H}_5 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{R}-\overset{+}{\text{C}}_6\text{H}_4 \leftarrow \overset{\text{H}}{\text{SO}_3}$
3. $\text{R}-\overset{+}{\text{C}}_6\text{H}_4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

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°C они разлагаются с частичным декарбонизированием 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°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°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.

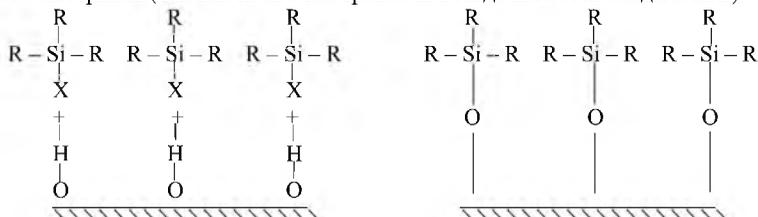
К вспомогательному оборудованию завода по производству сульфогуматов относятся насосы для перекачивания жидких химических реагентов, испарительные аппараты, компрессоры, вакуум-насосы, ловушки, мерники, объемные и весовые дозаторы.

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).

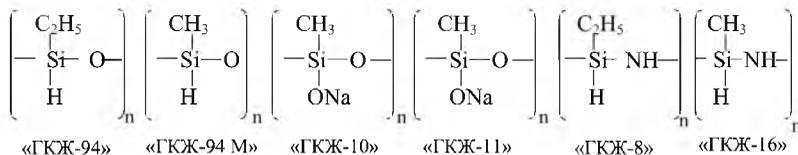


X=H, OH, Hal, NH₂

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 полиэтилгидроксилосановые жидкости ГКЖ-94 и ГКЖ-94 М.

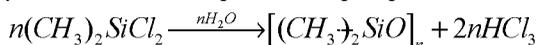


*Приведенные формулы выражают состав технических продуктов.

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

Выбор гидрофобизаторов в каждом конкретном случае определяется характером обрабатываемого материала.

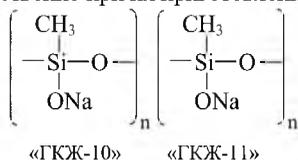
Химически стойкие материалы (некоторые строительные материалы, керамика, стекло, фарфор) обычно обрабатывают алкилхлорсиланами, так как на них не действует выделяющийся при этом хлоровод:



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.



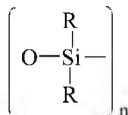
Эти гидрофобизаторы не имеют запаха и достаточно дешевы.

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

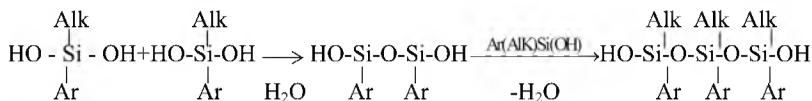
При гидрофобизации гипса 4%-ным раствором «ГКЖ-10» или «ГКЖ-11» водопоглощение его снижается в десятки раз. При этом значительно возрастает и морозостойкость гипсовых изделий.

«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 гидрофобными 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

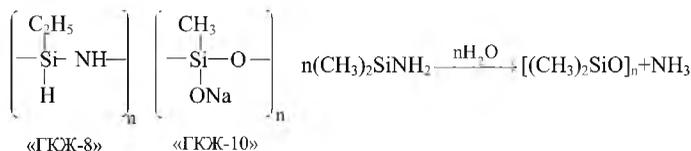
Добавка	Водопроницаемость	Морозостойкость			Солестойкость в средах		
		циклы			слабо	средне	сильно
		100-150	200-300	400-500	агрессивной	агрессивной	агрессивной
СГН	-	+	-	-	-	-	-
«ГКЖ-10»	+	-	-	+	+	-	-
«ГКЖ-11»	+	-	-	+	+	-	-
СГН+«ГКЖ-10»	+	+	+	+	+	+	+
СГН+«ГКЖ-11»	+	+	+	+	+	+	+

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-сероводородсодержащих электролитах.

3. Созданы способы химической обработки тампонажных растворов электролитов (ХОТРЭ). Коррозионностойкий ХОТРЭ обеспечивают успех строительства скважин, где геологические условия продукции 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. Христева // 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.