

УДК 620.197.3

НОВІ ГУМІНОВІ ПРЕПАРАТИ ДЛЯ ПЛАСТИФІКАЦІЇ БЕТОННИХ СУМІШЕЙ І ІНГІБУВАННЯ ОБСАДНОЇ КОЛОНИ В СІРКОВОДЕНЬВІСНИХ ЕЛЕКТРОЛІТАХ

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

Проблема. Гумінові речовини знаходяться в ґрунтах, природних водах, тампонажних розчинах електролітів і навіть у повітрі. Ці фактори обумовлені природними процесами. Гумінові речовини – специфічні природні макромолекулярні гетерополідисперсні органічні сполуки, які характеризуються агресивністю по відношенню до гірських порід, обсадних труб, конструкцій метро, залізобетону. В тих середовищах, де зустрічаються гумінові речовини (ГР), протікає перетворення мінеральних компонентів ґрунтів. Агресивні дії мікроботи і гумінових речовин піддаються будівельні конструкції, місця найбільшого механічного напруження, шви, стики конструкцій, місця введення комунікацій [1, 2]

Актуальність. В останні роки спостерігається інтенсивне зростання кількості досліджень в області хімії гумінових кислот (ГК). Це пояснюється їх винятковою роллю в багатьох геохімічних, біологічних і біохімічних процесах. ГК є високо реакційно-здатними і активними іоннообмінними речовинами, які утворюють міцні зв'язки з багатьма іонами і молекулами речовин, елементами, що знаходяться в розчині, а також включеними в кристалічну структуру мінералами [3, 5]. Ці речовини вступають в реакції з катіонами металів з утворенням різних сполук. В основі цих взаємодій лежать процеси іонного обміну.

ГК бурого вугілля, торфу, сапропелю це суміші високо полімерів з різною молекулярною масою. Макромолекули ГК включають впорядковані конденсовані ядра і неупорядковану периферійну частину. При ядрі і бокових участках макромолекул ГК знаходяться здатні до дисоціації кислотні і основні групи, які надають цим сполукам властивості поліелектролітів [5]. В літературі наводяться гіпотетичні формули гумінової кислоти – будови структурної комірки [1]

Самі по собі, будучи високомолекулярними полімерними електролітами, ГК практично нерозчинні в воді і малорухомі. Для їх використання з практичною метою необхідно максимально перевести ГК в розчинний стан, зменшити молекулярну масу, підвищити реакційну активність, тобто частково деструктуватися, що можна досягти різними фізичними і хімічними методами дії на органічну речовину, такими як оброблення лугом і механоактивація.

Основною особливістю ГК є їх здатність утворювати солі, на цій властивості основане виділення ГК з бурого вугілля, торфу, сапропелю, так оброблення їх розчином NaOH дає розчинні натрій гумати $\text{Hum}(\text{COOH})_n + n\text{NaOH} \rightarrow \text{Hum}(\text{COONa})_n + n\text{H}_2\text{O}$. На цій основі дослідження ГК є актуальною для створення пластифікаторів – інгібіторів.

Метою роботи є створення пластифікаторів зменшення руйнування бетону і метала під дією гумінових речовин (гумінових і фульвокислот). Серед

бактерій найбільшу небезпеку для бетонних конструкцій є хемолітотропні бактерії (нітрифікуючі, тіонові, залізобактерії).

Різноманітність природних гумінових кислот (ГК) велика і виділення їх внаслідок дуже легкої змінюваності затруднене. Єдиною реальною ознакою, яка використовується в практичній діяльності, вважається здатність ГК розчинятись в лугах і утворювати осади при підкисленні середовища [3]. Сушка виділених ГК, схильних до окислення і розкладання, проводиться при температурі 30-80° С.

Група методів основана на застосуванні органічних розчинників: діоксина, фурфурола, аміоспиртів і інших. Вони мало вивчені і не можуть бути поки що рекомендовані для вилучення ГК з торфів і бурого вугілля.

Промисловий запит на пластифікуюче-інгібууючі реагенти в теперішній час виконується тільки на 12-15 %. Для розширення сировинної бази їх добування нами запропоновані буре вугілля і торф.

В теперішній час існують необмежені можливості для добування гумусових кислот (ГК) з бурого вугілля і торфу. Перетворення ГК в натрієві солі значно підвищує їх розчинність і дає можливість випускати баластний натрій гумат (БНГ), який містить 25-30 % не розчинних у воді сумішей гумінових кислот. Їх (БНГ) отримують внаслідок оброблення бурого вугілля 12%-ним розчином натрійгидрооксиду. З бурого вугілля попередньо внаслідок екстракції видаляють бітуми. Буре вугілля з вологістю 18-20% (ГОСТ МО -14-70), яке попередньо очищене від бітумів екстракцією бензином екстракційним, з бункера через дозатор поступає в гвинтовий шнек-змішувач, куди для змішування з ним насосом подається 40-42% розчин каустичної соди. При цьому в результаті екзотермічності процесу температура реакційний має підвищуватися до 55-60°С, потім її нагрівають до 100°С і витримують 0,5 год. Реакційну масу додатково подрібнюють в подрібнювачі з гвинтовими шнеками-змішувачами у вигляді порошку і транспортують готовий продукт.

Анологічно можна отримати натрій гумат з торфу (ГОСТ 13672-76) з вмістом 27-33 і з бункера через дозатор поступає в шнек-змішувач, куди на змішування з ним насосом подається 38-40% натрій гідроксид (ГОСТ 4329-72). Температура екзотермічного процесу підвищується до 58-60°С, потім його нагрівають до 100°С і витримують 0,5 годин. Реакційну масу додатково подрібнюють в дробівці і гвинтовими шнеками-змішувачами у вигляді порошка транспортують готовий продукт [4-9].

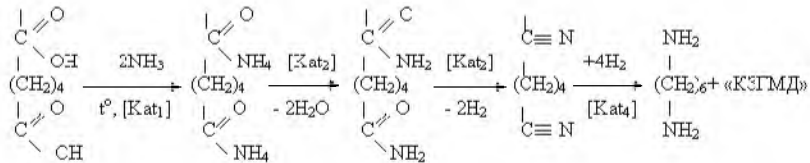
Для підвищення пластифікуючої ефективності рекомендується в гвинтовий шнек-змішувач, як при добуванні «БНГ», так і при добуванні «ГН» вводити натрій сульфат (за ГОСТ 195-70) і для охорони навколишнього середовища і підвищення активності пластифікаторів, вводити відходи натрій сульфат-сульфіта (за ГОСТ 6-14-11-86), тоді готуємо продукти з підвищеними пластифікуючими властивостями «БК-С», «ГНТ-С». Для приготування 100 кг «БК-С» необхідно 63 кг бурого вугілля, 12 кг луѓу, 25 кг натрія сульфат-сульфата. Для приготування 100 кг «ГНТ-С» необхідно 60 кг торфу, 10 кг луѓа і 30 кг натрій-сульфат-сульфата, «БНГ» і «ГНТ» можуть бути впроваджені для покращення якості бурового розчину при проводці свердловин на нафту і газ. Застосовують «БК» і «ГНТ» в сільському господарстві для покращення струк-

тури і хімічного складу ґрунтів, а в низьких концентраціях для вугільних ретових речовин («ВРР»), які стимулюють схожість, підвищують врожайність овоцем, квітів.

Як показали гравіметричні вимірювання добавки «БГМ» і «ГНТ» слабко захищають арматуру і обсадну колону від корозій в сірководневих середовищах (при 20°C і концентрацій добавки 0,2 г/л в 0,5 г/л H₂S ступінь захисту складає 6-10%, що є недостатнім і в цілому мало підвищує строк служби конструкції).

З метою розширення сировинної бази, охорони навколишнього середовища, підвищення ефективності захисту арматури в бетоні і обсадної колони в тампонажній крелі і, отже, можливості використання в якості заповнювачів металургійні шлаки, а також захисту від сульфатредукуючих бактерій («СРБ») утворюючих сірководень, ми запропонували вводити діаміни: кубові залишки виробництва гексаметилендіаміна («КЗГМДМ»). «КЗГМДМ» - неутілізований відхід виробництва в кількості 450-515 тон/рік, його спалюють.

Цю сполуку отримують реакцією адипінової кислоти з амоніаком за схемою:



«КЗГМДМ» - кубовий залишок виробництва гексаметилендіаміна має інгібуючі і бактерицидні властивості (ТУ 113-03-20-71-83)

Бактерицидну, альгіцидну і малоскоцидну ефективність «КЗГМД» проводили згідно з методикою описаною в [1] і вона складає 85,7-99,9 % при концентрації 0,1-0,4 г/л.

Поставлена мета – розширення сировинної бази добування інгібуюче-пластифікуюче-бактерицидних речовин досягається тим, що композиційні добавки для бетонної суміші і тампонажного матеріалу включаючи суміші гумінових кислот, що знаходяться в пластифікаторах «БГН», «ГНТ» або «БГН-С», «ГНТ-С» в масових процентах 30÷40. додатково містять «КЗГМД» в масових процентах 60-70.

При цьому в середовищах, які містять сірководень (в концентрації 0,01÷0,5 г/л до насичення) в кількості 2-4% від маси цементу. Захисна ефективність складає 82-95% в інтервалі температур 20-60°C. [10].

Ми отримали високоефективні композиції також внаслідок розчинення «БГН» або «ГНФ» в піридиновій фракції («ПФ») або хіноліновій фракції («ХФ») при співвідношенні 1:2 і нагріванні реакційної маси при температурі 80°C або ультразвуковою обробкою (УЗО) і отримали композиції «БГН-П», «ГНФ-П» або «БГН-Х», «ГНФ-Х». Гравіметричні вимірювання в електроліті 10% HCl+1,5 г/л H₂S показали високу ступінь захисту чорних металів (Ст3) від корозії. При концентрації 0,2÷0,7 г/л. Ступінь захисту 86-98%. Бактерицидна ефективність «БГН-П», «ГНФ-Л», і «БГН-Х», «ГНФ-Х» складає 90-98 % по

відношенню до СРБ. Відмічена пряма кореляція між швидкістю корозій і загальною чисельністю бактерій на трубах [17-19].

Нами досліджені антикорозійні властивості екстрактів бурого і газового вугілля при введенні їх у відомий інгібітор корозії металів в кислих середовищах «ЧМ» (хінолінова фракція). Для дослідження були взяті екстракти, виділені із бурого вугілля розчинами лугів, які потім вводились в інгібітор «ЧМ», або розчин вугілля в «ЧМ», отрамані при нагріванні бурого або газового вугілля (80°C) або ультразвукової обробки (УЗО) при кімнатній температурі терміном 1-2 год. і подальшому центрифугуванні або фільтруванні. Екстракти вугілля, виділені розчинами лугів, містять гумусові кислоти, які являють собою комплекс органічних сполук, включаючи гумінові, гуматомеланові і фульвокислоти.

Гумінові гематомеланові кислоти – це речовини, які осаджуються з лужних витяжок гумусових кислот неорганічними кислотами і розчиняються в лугах, а гематомеланові також і в спиртах.

Фульвакислоти – органічні речовини, які залишаються в розчинах електролітів після осадження гумінових і гуматомеланових кислот. Гк незалежно від походження, складаються з ароматичних ядер і периферійних ланцюгів (3,5-5,0% за масою). Для них характерна наявність карбоксильних і фенольних гідроксильних, які здатні до реакцій заміщення. фенольні групи можуть приймати участь також в окисно відновних реакціях.

ступінь захисту і наводнення металу (Ст. 3) з допомогою інгібітора «ЧМ» складає 65-69% і значно підвищується при введенні 3-9%-них розчинів ГК в «ЧМ» до 96-98 %.

Імпедансометричним методом дослідження адсорбція композиційні «БГМ» і «ГМФ» в піридиновій (ПФ) і хіноліновій (ХФ) фракціях на залізному електроді в сірководеньмісних розчинах електролітів $\text{InHCl}+0,5 \text{ г/л } \text{H}_2\text{S}$. Адсорбція композицій описується ізотермою А.Н. Фрумкіна. Атракційна стала ($a>0$), тобто спостерігається притягальна взаємодія між адсорбованими молекулами. Диференційна смність подвійного електричного шару на межі залізний електрод-хлоридсірководневий електроліт знижується до 3-4 мкФ/см^2 , що характерно для полішарової адсорбції інгібуючих композицій.

Висновок. Створені нові пластифікатори-інгібітори-бактерициди на основі гумусових кислот з бурого вугілля і торфу, модифікованих піридиновими («ПФ») і хіноліновими («ХФ») фракціями та кубовими залишками гексаметилендіаміна («КЗГМД»), які показали високу ефективність в сірководневих розчинах електролітів.

ВИКОРИСТАНІ ДЖЕРЕЛА

1. Орлов П.Г. Химия почв / П.Г. Орлов – М., 2005. – 325 с.
2. Колохов П.Г. Экстремальное развитие внутренней органической биокоррозии бетона инженерных сооружений глубокого заложения и ее опасность / П.Г. Колохов // Биоповреждения в строительстве: материалы межд. научн.-практ. конф. – Саранск:Морд. ГУ, 2006. – С. 24-28.
3. Дьячков Г.С. Гуминовые кислоты торфа и методика их определения / Г.С. Дьячков // Химия твердого топлива. – 1979. - № 3. – С. 130-135.
4. Волошин В.Ф. Охрана природы от отходов химпроизводства. Комплексные ингибиторы коррозии в тампонажные растворы электролитов (ТРЭ) / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2006. – Вып. 38. – С. 76-81.

5. Волошин В.Ф. Экстракты углей синергетические компоненты комплексных ингибирующих добавок / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2006. – Вып. 38. – С. 268-273.
6. Волошин В.Ф. Ингибитор «Д-3» на основе отходов химпроизводства / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, К.В. Доброва // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2007. – Вып. 40. – С. 86-90.
7. Волошин В.Ф. Ингибиторы сероводородной коррозии марок «ДИГАЗФЕН» / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, А.И. Сусллова // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2007. – Вып. 40. – С. 215-219.
8. Волошин В.Ф. Закономерности ингибирующего действия органических соединений и создание безотходных технологий получения ингибированных тампонажных электролитов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2008. – Вып. 46. – С. 52-55.
9. Волошин В.Ф. Связь между сорбцией азотосодержащих органических соединений на железе и их ингибирующей эффективностью / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение. – 2008. – Вып. 46. – С. 88-91.
10. Волошин В.Ф. Влияние на электродные процессы ферросодержащих пиридиновых и хинолиновых солей / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2008. – Вып. 46. – С. 70-73.
11. Волошин В.Ф. Действие комплексных добавок на свойства тампонажных растворов электролитов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2008. – Вып. 46. – С. 122-125.
12. Волошин В.Ф. Адсорбційні і інгібуючі властивості гуанідинів / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, Л.О. Махно // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2009. – Вып. 47. – С. 22-25.
13. Волошин В.Ф. Экологически чистые технологии получения ингибиторов с кубовых остатков пиридиновых оснований (КОПО) и моноэтаноламиновой очистки (МО) / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2009. – Вып. 49. – С. 97-100.
14. Волошин В.Ф. Создание безотходных технологий получения антикоррозионных материалов «ИТРЭ» на разных вязущих, устойчивых в сероводосодержащих средах / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, В.А. Беседина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2009. – Вып. 49. – С. 145-150.
15. Волошин В.Ф. Защита окружающей среды и ингибирование электрохимической коррозии / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина, В.А. Беседина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2009. – Вып. 11. – С. 12-14.
16. Волошин В.Ф. Ингибирование электрохимической коррозии и защита окружающей среды / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Вісник Придніпровської державної академії будівництва та архітектури. – 2009. – Вып. 1. – С. 37-40.