

УДК 620.197.3

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ
СВОЙСТВА ГУМУСОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

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

Проблема. Высокие темпы развития нефтегазовой промышленности требуют дальнейшей работы по экономии всех видов ресурсов, совершенствование систем разработки нефтяных, газовых и газоконденсатных месторождений, технологических процессов бурения и эксплуатации скважин. В нашей стране возрастает металлургический фонд основных фондоосновных отраслей народного хозяйства. Потери от электрохимического взаимодействия металла трубопроводов с агрессивной средой составляет ~30 % от их ежегодного производства. Необходима целеустремленная работа по снижению остродефицитных клинкерных цементов.

Актуальность. Настоящая работа является актуальной, так как создание и применение пластифицирующие-ингибирующий добавок снижает расход цемента, увеличивает длительность эксплуатации железобетона и обсадных труб.

Цель работы. Исследование свойств добавки на основе гуминовых кислот является целью данной работы.

Гуминовые вещества содержат набор функциональных групп, они полифункциональных. Их молекулы содержат карбоксильные группы ($-\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OH} \end{matrix}$) тип взаимодействия – ионный обмен, САМ-ОН (фенольные) – тип взаимодействия – комплексообразование, хинонные $=\text{C}=\text{O}$ – окисление-восстановление, C_6H_6 – донорно-акцепторное, CH_3 – гидрофобные взаимодействия, аминогруппы – NH_2 (аминокислоты: аспаргиновая, глутаминовая, глицин, аланин, вазин, изолейцин, лейцин, фенилаланин, пролин, серонин, треонин, метионин, тирозин, цисетин, лизин, гистидин, аргинин). Всего от 17 до 22 все они α -аминокислоты. Массовая доля аминокислот в ГВ составляет 6-10% характерно ковалентное взаимодействие.

Все ГВ можно считать высокомолекулярными полидисперсными.

Роль гумусовых кислот определяется особенностями их химического строения. В результате гумификации в молекулах гумусовых кислот появляются группировки обладающие свойствами слабых кислот. Эти группировки диссоциируют на ионы водорода и отрицательно заряженные анионы. Анионы и ионы металлов образуют координационные соединения (комплексы) отличающиеся высокой прочностью.

Выделяют две совокупности гумусовых кислот: растворимые фульвокислоты и гуминовые кислоты, растворимые только в щелочных растворах. В водах большинство металлов находятся в форме фульватных комплексов. Миграционная способность элементов в природных водах в результате комплексообразования с фульвокислотами резко увеличивается.

Гуминовые кислоты растворимы только в сильнощелочных растворах. В природных условиях поэтому ведут себя как комплексообразующие сорбенты,

удерживая и концентрируя элементы в углеродистых породах, донных отложениях, взвесах вод, в почвах.

Эколого-химическая характеристика качества бурого угля определяется важнейшими для практического использования химическими данными: общее содержание органических соединений (гумуса), азота (амонийного нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонаты магния и кальция), кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов.

Гуминовые кислоты обладают необычными поверхностными характеристиками и свойствами пористости. Они имеют относительно большую органофильную поверхность, с несколькими реакционными центрами, такими как фенольные гидроксильные группы, группы карбоновых кислот, и способны адсорбировать, абсорбировать и селективно экстрагировать различные органические вещества и некоторые неорганические соединения. Благодаря этим свойствам они могут использоваться в качестве фильтрующего материала специального назначения селективного экстрагента и хроматографического субстрата.

Имея развитую, пористую и гидродробную поверхность молекул, гуминовые кислоты могут найти применение и там, где решается задача контролируемого высвобождения какого-либо материала, где важную роль играют процессы абсорбции и высвобождения веществ с контролируемой скоростью.

Точные молекулярные формулы для ГВ не существует, все предложенные варианты имеют характер схем, они гипотетичны, поскольку учитывают только состав соединений и некоторые их свойства, тогда как расположение атомов и атомных групп остаются при этом неизвестными.

Попыток составления молекулярных формул ГВ было не один десяток [3]. ГВ не образуют кристаллов, имеют переменный состав и полидисперсны. Получить мономолекулярные фракции ГВ пока не удалось.

Гумусовые вещества - важнейшие природные комплексобразующие вещества. Они присутствуют в водах, почвах, донных осадках – всюду, где происходят процессы биотрансформации органических остатков. Различающиеся по растворимости группы гумусовых кислот – фульвокислоты и гуминовые кислоты – выполняют противоположные геохимические функции. Фульвокислоты повышают миграционную способность элементов в земной коре, а гуминовые кислоты представляют собой мощный геохимический барьер.

В почвах садов и парков максимальное содержание гумусовых веществ, а почвы промышленных районов ими обеднены. Из почв, обедненных гумусом, ионы свинца легко вымываются атмосферными водами переносятся к почвам, богатых гумусовыми веществами. Там ионы свинца образуют нерастворимые комплексы с гуминовыми кислотами и задерживаются. Накопление свинца в садах и парках характерно и для других местностей, где свободный перенос ионов свинца промывными водами встречает такой геохимический барьер, как почвы с высоким содержанием гумуса. Аналогично и для радионуклидов, образовавшихся во время катастрофы на Чернобыльской АЭС [7]. Высокую радиоактивность наблюдают лишь в пробах природных вод высокой цветности, то есть с большим содержанием фульвокислот. При фазовом химическом

анализе почв районов Чернобыля показано, что основная доля радионуклидов связана с труднорастворимыми фракциями - с гуминовыми кислотами почв.

Гуминовые кислоты обладают высокой сорбционной емкостью по отношению к ионам загрязняющих элементов, а также изотопных носителей долгоживущих радионуклидов: 1 г гуминовых кислот сорбирует 30 мг. Cs, 18 мг. Sr, 18 мг. Cu, 60-150 мг Fe, 80 мг Cr, 300 мг Hg, 300-600 мг Au, 85-100 мг Pd [8].

В условиях Украины и Белоруссии тенденция к удержанию радионуклидов в почвах значительно сильнее, чем тенденция к их рассеянию поверхностными водами.

Идентичность механизма бурых углей и аморфных полимеров нерегулярной структуры. Это позволило отнести бурые угли к гидратированным аморфным полимерам нерегулярного строения, имеющими два типа межмолекулярных связей: водородные через моно- или бимолекулярный слой адсорбированной воды между гидроактивными и негидроактивными звеньями молекул, обусловленными ориентационным, индукционным и дисперсионным эффектами.

Изучение окисления буроугольных материалов в электрическом поле сводится к выяснению механизма, определению кинетических и электрохимических параметров, характеризующих данный процесс.

С помощью потенциодинамического метода выяснен механизм электрохимического окисления бурого угля на поздней стадии метаморфизма. Установили связь кинетических параметров с природой поверхности, то есть емкостью двойного электрического слоя и зарядом поверхности. Для исследования данного процесса использовали электрохимическую ячейку, применяемую для трех-электродной системы, на торце рабочего электрода формировали диафрагму из бурого угля дисперсностью 150-200 мки. В качестве фонового электролита использовали 0,1 Н раствор калий хлорида. Измерения проводили при скорости развертки подаваемого потенциала $2,6 \cdot 10^{-2}$ А/сек в интервале потенциалов $+1 \div -1$ В, измеренное относительно хлосеребряного электрода.

В результате проведенных исследований установлено, что величина максимального тока, характеризующего процесс окисления, уменьшается со временем и подчиняется экспоненциальному закону. Кривые потенциал-ток на данном образце снижались через определенное время, циклирование исключалось.

Определена константа скорости электрохимической реакции $3 \cdot 10^{-5}$ сек⁻¹, установлен первый порядок реакции, количество электронов ($n=1$), коэффициент переноса $\alpha=0,27$. Величина стандартного потенциала, рассчитанная относительно водородного электрода составила $E_0 = -0,56$ В, что характерно для реакции.

Перезарядка молекулярного приэлектродного конденсатора оказывает ингибирующее действие на константу скорости.

Структурно-химические параметры исследуемых углей определялась сочетанием методов ИК-спектроскопии, элементного и функционального химических анализов. Рассчитывалось содержание углерода в $-\text{CH}_{\text{ар}}$, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$, $-\text{COH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO}$, $-\text{C}_{\text{ар}}^{\text{конд}}$ группах, которые изменялись в метильных группах от 2,2 до 9,8 %, в метиленовых от 18,4 до 29,8 %, в СН-ароматических от 1,3 до 3,8 %, в карбонильных от 1,65 до 9,6 %, углерод в конденсированной ароматической форме от 44,5 до 53,8%.

Применение физического метода активации-механического диспергирования - при исследовании углей приводит к повышению выхода гуминовых веществ. Применение в качестве диспергирующего устройства шаровой мельницы при ударном воздействии невысокими энергиями в сочетании с истиранием повышает выход гуминовых кислот на 10%. ударно-истирающие воздействия, осуществляемое в планетарных мельницах приводит к увеличению выхода гуминовых кислот.

Сырьем для промышленно получения гуминовых кислот служат такие виды твердого топлива как бурые угли и торф. Однако содержание этих веществ в данных природных ископаемых невелико. Для уменьшения затрат при производстве ГК может быть успешно применен механохимический метод. Преимуществом использования механохимии в процессе получения ГК является то, что высокая энергия, подводимая к веществу, не рассеивается в объеме всего тела, а локализуется в активных центрах. Это позволяет проводить химический процесс в существенно более мягких условиях за более короткое время. Однако работ по систематическому изучению относительно аминолиза бурого угля и торфа при различных условиях кавитационной обработки в литературе не обнаружено.

При механическом воздействии в качестве окислителя выступают перекисные соединения, образующиеся при кавитации из молекул воды. Это способствует интенсивному протеканию гумификации бурого угля и торфа.

Изучено влияние различных технологических факторов и гранулирования, концентрирования пропиточного раствора, содержания активного компонента, введения металла, введения термической обработки солевых форм модифицированного бурого угля на активность и селективность катализаторов.

Каталитические свойства металлуглеродных материалов на основе модифицированного бурого угля связаны с оборудованием каталического комплекса. Готовились сложные многокомпонентные системы на основе окисленного бурого угля: NiCoCa , NiZnCu , NiCuCr , NiZrO_2 – углеродные катализаторы. Катализаторы применили в реакции дегидрирования циклогексанола. Каталитическая активность при 270-370°C составляет 75-99 % при селективности около 100%. При синтезе морфолина из диэтиленгликоля, аммиака и водорода над NiZrO_2 – углеродным катализатором. При этом каталитическая активность при 220-230°C составляла 75-99% при селективности 98%. В результате исследований были определены оптимальные условия синтеза металлуглерод-

ных катализаторов и разработаны оптимальные условия вывода на рабочий режим.

Бурые угли ускоряют реакцию функциональных производных ароматических и гетероциклических соединений с эпихлоргидрином. Наибольший ускоряющий эффект бурых углей на реакцию эпоксицирования наблюдается в присутствии воды, особенно для соединений малорастворимых в эпихлоргидрине (например 3-метил-1,2,4 –триазолон-3). Взаимодействием бурого угля с эпихлоргидрином при последующем действии на продукты конденсации щелочью (NaOH или KOH) получены смолы, в состав которых входят эпоксицированные угольные вещества и продукты гидролиза эпихлоргидрина.

Исследования поглощения солей железа (FeCl_3) бурым углем приводящее к образованию комплексов. Высокоудельное поглощение солей железа (Ж)углями сопровождается изменением их надмолекулярной структуры. Подтверждаются данные о донорно-акцепторном строении бурого угля. Поглощение соли обусловлено динамическим порообразованием за счет лабильности угольной полиассоциативной структуры. Это отличает данный процесс от обычной сорбции парами сорбентов, имеющих жесткую каркасную структуру. Отсутствие специфичности при поглощении восстановителей или окислителей позволяет отнести бурые угли к клатратным соединениям.

Проведено взаимодействие пероксида водорода с бурым углем. Опыты проводились при разных мольных и весовых отношениях бурого угля и пероксида водорода от 5:1 до 1:1. Результаты эксперимента показали, что происходит низкотемпературное окисление углерода до CO_2 (~3,3 % об) или до CO (~13,2 % об), то есть необходимо использовать водные растворы пероксида водорода содержат большое количество благородных металлов, которые образовались в результате миграции комплексов этих металлов с фульвокислотами и барьера с гуминовыми кислотами. Это крупнейшие месторождения золота в «Мурунтау» (Узбекистан), «Бакырчак» (Казахстан), «Культор» (Киргистан), «Сухой Лог» (Иркутская обл.), «Наталка» (Магаданская обл.). На отдельных участках месторождений «Сухой Лог», «Наталка», «Мурунтау» содержание золота в породах 26 г на тонну, платина – 2 г, углистые сланцы руд медного месторождения «Любин-Сераповице» (Польша) содержат до 340 г платины и 1000 г палладия на тонну [8].

Достигнутый прогресс в понимании роли гумусовых кислот позволяет ставить новые, все более сложные задачи. Международное общество гумусовых веществ (International Humic Substances Society) выделяет следующие задачи: создать стандартные образцы гумусовых кислот, разработать более совершенные методы описания комплексобразующих свойств гумусовых кислот с учетом сложности их состава, совершенствовать геохимические методы поиска рудных месторождений металлов.

Создана комплексная добавка «КД» экстракт бурого угля («ЭБУЛ») в алкиламиноэфирах («АЛЭ») и нитрита натрия («НН») для тампонажных и бе-

тонных смесей масс %: «НН» 37-54, «ЭБУА» - 46-63. КД вводят в тампонажную смесь («ТС») портландцементный клинкер «ПК» (8,5-19,0), никелевый шлак («НШ»-75-84,7), известняк («ИК») – 3-5 и «КД» (0,3-2,0) от массы вяжущего. Предложенный для этой цели «ЭБУА» представляет собой 20-40%-ный раствор бурого угля в алкиминоэфирах («ААЭ»). Нерастворенные частицы отделяют центрифугированием или фильтрованием. Получают экстракт «ЭБУА» следующим образом. Бурый уголь с влажностью 18-20 %, из которого предварительно экстракцией бензином удалили битум, из бункера через дозатор подают в винтовой шнек-смеситель. В этот смеситель подают насосом и смесь алкиламиноэфиров. Реакционную массу подвергают дополнительному измельчению в дробилке и после этого винтовыми шнеками-смесителями. Растекаемость 19-20 см, прочность МПа через 2 сут твердения при 110°C и 62 МПа: на изгиб 4-7, на сжатие 9,5-13,4. коэффициент стойкости после выдерживания в пластовой воде, насыщ. H₂S при 110°C и 62 МПа через 3 мес 0,97-1,0 [9-20].

ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ ИСТОЧНИКИ

1. Гамаюнов Н.И. Ионообменные процессы и электрокинетические явления в набухающих природных и синтетических ионитах / Н.И.Гамаюнов, И.И. Косов, К.Н. Масленников – Тверь, 1997. – 156 с.
2. Орлов Д.С. Практикум по химии гумуса: учебное пособие / Д.С. Орлов, Л.А. Гришина. – М., 1983. – 272 с.
3. Орлов Д.С. Свойства и функции гуминовых кислот / Д.С. Орлов // Гуминовые вещества в биосфере. – 1993. - № 1. – С. 10-15.
4. Орлов Д.С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации / Д.С. Орлов. – М., 1990. – 352 с.
5. Горювая А.И. Гуминовые вещества / А.И.Горювая, Д.С. Орлов, О.В. Щербенко – Киев:Нукова думка,1995. – 304 с.
6. Христева Л.А. Получение регенерированных гуминовых кислот из угольного сланца и их свойства / Л.А. Христева // Журнал прикладной химии. – 1938. - №10/11. – С. 21-26.
7. Варшал Г.М., Коцеева И.Я., Велюханова Т.К. // XVII Всесоюзное Чугаевское совещание по химии комплексных соединений. – 1990. - Ч. 4. – С. 685.
8. Сытник К.М. Биосфера. Экология. Охрана природы. / К.М. Сытник, А.В. Брайон, А.В. Гордецкий – К.: наукова думка, 1987. – 270 с.
9. Волошин В.Ф. Экстракты угля в качестве ингибитора коррозии металлов в кислых средах / В.Ф. Волошин, Г.В. Самойленко, И.В. Романенко // Химическая технология. – 1985. - № 2. – С. 6-8.
10. Волошин В.Ф. Угольные растворы в качестве ингибиторов кислотной коррозии металлов / В.Ф.Волошин, Л.А. Мазалевская, И.В. Романенко // Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве: тез. докл. I Республиканской конференции. – 1980. – Вып. 1. – 60 с.

11. Волошин В.Ф. Распирение сырьевой базы промышленных ингибиторов на основе отходов коксохимии / В.Ф.Волошин, Л.А. Мазалевская, И.В. Романенко // Перспективы использования угля и продуктов его переработки в народном хозяйстве: тез. докл. I Республиканской конференции. – 1980. – Вып. 1. – С. 14-15.
12. Волошин В.Ф. Хиолиновые экстракты угля в качестве ингибиторов коррозии стали в агрессивных средах / В.Ф.Волошин, Л.А. Мазалевская, И.В. Романенко // Вторичные ресурсы для защиты от коррозии. Применение сырьевых отходов для производства противокоррозионных материалов: тез. докл. Всесоюзной научно-технической конференции. – 1987. –С. 73-75.
13. Волошин В.Ф. Использование продуктов переработки угля для получения промышленных ингибиторов коррозии / В.Ф.Волошин, С.Н. Баранов, И.В. Ромашко // Пути переработки углей Украины. – 1988. – С. 10-13.
14. 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.
15. 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.
16. Волошин В.Ф. Охрана окружающей среды и защита от коррозии в растворах электролитов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2010. – Вып. 52. – С. 50-54.
17. Волошин В.Ф. Создание безотходных технологий новых ингибиторов и антикоррозионных материалов / В.Ф. Волошин, В.С. Скопенко, В.В. Волошина // Строительство, материаловедение, машиностроение.. – 2010. – Вып. 52. – С. 190-199.
18. Волошин В.Ф. Создание безотходных технологий получения антикоррозионных материалов «ИТРЭ» на разных вязуших, 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.
19. 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.
20. А.с. 1809640 с 23F 11/00 Комплексный ингибитор коррозии / В.Ф. Волошин, Л.А. Мазалевская, В.С. Скопенко №4912209.3заявл. 19.02.91. Заяв. 10.1110.92 -6 с.