Меренов И.А., Шигаев В.Ю., Хохлов А.Е.

Исследование окислительно-восстановительных свойств фосфогипса при взаимодействии с полем постоянного электрического тока

*Саратовский национальный исследовательский государственный университет имени Н.Г. Чернышевского
(Россия, Саратов)*

doi: 10.18411/sr-10-12-2017-12

idsp: 000001:sr-10-12-2017-12

Аннотация

Представлены результаты экспериментов по исследованию физико-химических параметров фосфогипса при взаимодействии с полем постоянного электрического тока. Проанализированы изменения окислительно-восстановительного потенциала и параметра щелочности-кислотности на различных расстояниях от электродов и выявлена функциональная взаимосвязь между ними в изучаемых образцах.

Ключевые слова: фосфогипс, постоянный электрический ток, окислительно-восстановительные свойства, параметр щелочности-кислотности, окислительно-восстановительный потенциал.

Известно, что хранилища фосфогипса представляют собой крупные техногенные месторождения гипса с попутными фтором, стронцием, редкоземельными элементами (РЗЭ), изоморфными с кальцием и ассоциирующими с торием и ураном. В Саратовской области его запасы составляют порядка 3 млн. т. [6]. Вполне понятно внимание как отечественных, так и зарубежных исследователей, направленное на комплексное использование фосфогипса с извлечением из него РЗЭ [1, 4, 7 и др.], получением на его основе строительных материалов и решение многочисленных геоэкологических проблем [6].

При этом важным, по мнению авторов, является учет изменений окислительно-восстановительных свойств (ОВС) этого сырья при взаимодействии с полем постоянного электрического тока, так как они играют определяющую роль в электрохимической миграции ионов металлов в грунтах [2, 3].

Методика экспериментов

В ходе опытов анализируется динамика водородного показателя – рН и окислительно-восстановительного потенциала –Еh с использованием устройства для мониторинга физико-химических параметров образцов горных пород [5], представленного на рисунке 1.

Рисунок 1. Аппаратура и оборудование для мониторинга ОВС образцов фосфогипса: 1 – источник питания постоянного тока; 2 – рН-метр; 3 – комбинированный электрод; 4 – термокомпенсатор; 5 – лабораторный штатив; 6 – геоэлектрохимическая ячейка; 7 – графитовый электрод; 8 – крышка из диэлектрика; 9 – трубка для отвода газообразных продуктов

Оно состоит из полой цилиндрической трубки из инертного материала (пластмассы), объёмом 255 см³, графитовых электродов, закреплённых с торцов трубки крышками из диэлектрика с трубками для отвода газообразных продуктов электрохимических реакций.

В полой цилиндрической трубке выполнены четыре пары технологических отверстий диаметром не более 14 мм, расположенных на равномерном расстоянии друг от друга, но не менее 1/5 расстояния между электродами. Каждая пара отверстий выполнена друг против друга с расстоянием между их центрами не менее 29 мм. Наличие в конструкции технологических отверстий позволяет проводить мониторинг физико-химических параметров в исследуемых образцах по всей их длине, не вынимая образцы из ячейки, путём введения в эти отверстия измерительных электродов.

Образцы фосфогипса измельчались до фракции менее 0,5 мм и насыщались дистиллированной водой (рН=6,5) до полной влагоёмкости в отношении 1:1. Подготовленные образцы загружались в геоэлектрохимическую ячейку между двумя графитовыми электродами, на которые при помощи источника постоянного тока Б5-50 подавался постоянный электрический ток силой 185 мА и напряжением 220 В.

Мониторинг ОВС проводился путем последовательных замеров рН и Е_h до пропускания тока (рН_{исх} и Е_h_{исх}), а также после электрического воздействия в течение 10, 20, 35, 50 минут (рН_{ток} и Е_h_{ток}) по всей длине геоэлектрохимической ячейки на катоде, на расстояниях 1,5 см, 4,5 см, 8,5 см, 11,5 см от катода и на аноде (14 см от катода).

Для замеров авторы воспользовались рН-метром 410-й модели с использованием комбинированного электрода марки Э 10601/7 с одновременным введением в технологические отверстия термокомпенсатора (рисунок 1). Последний необходим для нивелирования влияния на измерения повышенных температур из-за нагрева образцов фосфогипса при пропускании постоянного электрического тока.

Экспериментальные результаты

Отметим, что исходные показания в образце: рН_{исх}=5,71, Е_h_{исх}=100,7 мВ. На рисунках 2 и 3 представлены результаты мониторинга ОВС в виде зависимостей экспериментальных параметров рН_{ток}/рН_{исх} (рисунок 2) и Е_h_{ток}/Е_h_{исх} (рисунок 3) от времени пропускания постоянного электрического тока (геоэлектрохимические годографы).

Видно, что основные изменения расчетных параметров происходят в первые 40 минут. На рисунке 2 наблюдается либо рост рН (интенсивно на катоде и на удалении 1,5 см от катода), либо его снижение (на расстоянии 4,5 см и 8,5 см от катода – выражено слабо, а также на расстоянии 11,5 см от катода и на аноде – интенсивно). Отметим также, что восстановительные процессы в образцах идут сильнее, чем окислительные, что подтверждают данные изменений параметра Е_h_{ток}/Е_h_{исх} (рисунок 3).

Рисунок 2. Геоэлектрохимические годографы параметра рН_{ток}/рН_{исх}. Кривые значений рН_{ток}/рН_{исх} на катоде, на расстояниях 1,5 см, 4,5 см, 8,5 см, 11,5 см от катода и на аноде (показаны разными цветами)

Во временном интервале 40–50 минут изменений щелочности-кислотности не фиксируется.

Дальнейшее пропускание электрического тока дополнительной информации по динамике водородного показателя не дает, что связано, по-видимому, со снижением интенсивности электрохимических процессов в изучаемой среде. Отмеченные факты позволяют считать оптимальным временем пропускания тока 50 минут.

Рисунок 3. Геоэлектрохимические годографы параметра $Eh_{ток}/Eh_{исх}$. Кривые значений $Eh_{ток}/Eh_{исх}$ на катоде, на расстояниях 1,5 см, 4,5 см, 8,5 см, 11,5 см от катода и на аноде (показаны разными цветами)

Интересно отметить, что при измерениях pH в среде с восстановительной характеристикой показания pH-метра возрастали в течение 6-12 мин до полного установления, а в среде с окислительной характеристикой снижались за то же время. Дрейф показаний прибора в ту или иную сторону является косвенным признаком формирования восстановительной или окислительной ситуации в образцах.

На основании полученных данных была выявлена линейная взаимосвязь между pH и Eh за все время проведения эксперимента (рисунок 4). Как видно из рисунка указанная зависимость аппроксимируется прямой линией с уравнением $y = -52,717x + 402,93$. Заметим, что восстановительная среда характеризуется отрицательным Eh, а окислительная – положительным. Нулевое значение Eh (нейтральная среда) наблюдается при pH=7,64.

Рисунок 4. Функциональная зависимость Eh от pH в образцах фосфогипса (результаты эксперимента показаны разными цветами)

Выводы

1. Использование геоэлектрохимической ячейки позволяет осуществлять мониторинг физико-химических параметров образцов по всей его длине устройства.

2. Воздействие постоянного электрического тока на образцы фосфогипса изменяет окислительно-восстановительную характеристику в них, причем наиболее интенсивно на электродах геоэлектрохимической ячейки.
3. Рост щелочности в образцах происходит более интенсивно, чем их окисление.

Полученные результаты планируется использовать авторами в дальнейшем при решении задач по геоэлектрохимическому извлечению РЗЭ из образцов фосфогипса и их электроукреплению.

1. Башлыкова, Т.В. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса и отходов золотодобычи / Т.В. Башлыкова, А.В. Вальков, В.И. Петров // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 40-42.
2. Королев, В.А. К вопросу об электрохимической миграции ионов в глинистых грунтах / В.А. Королев, Е.Н. Самарин, Ю.А. Шумкина // Инженерные изыскания. 2012. № 12. С. 72-78.
3. Королев, В.А. Теория электроповерхностных в грунтах и их применение / В.А. Королев. М.: ООО «Сам полиграфист», 2015. 468 с.
4. Локшин, Э.П. Извлечение редкоземельных элементов из промпродуктов и техногенных отходов переработки хибинского апатитового концентрата / Э.П. Локшин, В.Т. Калинин, О.А. Тареева // Цветные металлы. 2012. № 3. С. 75-80.
5. Патент на полезную модель №47365 Российская Федерация. Устройство для мониторинга физико-химических параметров образцов горных пород / В.Ю. Шигаев, Ю.Г. Шигаев, Д.А. Плюснин, А.В. Карпенко. Заявка № 2005111426/22 от 18.04.2005. Опубл. 27.08.2005.
6. Самонов, А.Е. Экологическое воздействие хранилищ фосфогипса и пиритных огарков на среду обитания и перспективы их комплексной переработки с получением высоколиквидной товарной продукции / А.Е. Самонов, Г.Б. Мелентьев, Ю.В. Ваньшин // Экология промышленного производства. 2008. № 2. С. 65-76.
7. Al-Thyabat, S. REE extraction from phosphoric acid, phosphoric acid sludge, and phosphogypsum / S. Al-Thyabat, P. Zhang // Mineral Processing and Extractive Metallurgy. 2015. Vol 124. № 3. P. 143-150.

Муравьев К.А.

Исследование коррозионно-механической стойкости нефтяного оборудования

*Филиал Тюменского индустриального университета в г. Сургуте, Сургутский институт нефти и газа
(Россия, Сургут)*

doi: 10.18411/sr-10-12-2017-13

idsp: 000001:sr-10-12-2017-13

Аннотация

В работе приведены результаты коррозионно-механических и металлографических исследований нефтяного скважинного оборудования с длительным сроком эксплуатации.

Ключевые слова: Обсадные трубы, насосно-компрессорные трубы, сульфатвосстанавливающие бактерии, водородом индуцированное растрескивание, сульфидно-коррозионное растрескивание под напряжением, микролегирование трубных сталей.

Актуальность темы. Обсадные (ОТ) и насосно-компрессорные трубы (НКТ) являются наиболее ответственным и дорогостоящим элементом скважинного оборудования, используемым при добыче нефти и закачке воды. Подъем газожидкостной смеси из продуктивного пласта на поверхность осуществляется по НКТ независимо от способа добычи (фонтанный, газлифтный или механизированный). В зависимости от динамического уровня кольцевое пространство, образуемое внутренней стороной обсадной и внешней стороной насосно-компрессорной колонны, заполняется добываемой продукцией, поэтому коррозионное воздействие этой среды на НКТ и обсадную колонну практически одинаково. Кроме того, в нефтепромысловой практике нередко встречаются