

УДК 622.331:551.312.2

А.Е. Тимофеев, О.С. Мисников

МЕТОДЫ МОДИФИКАЦИИ ФОРМОВАННЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТОРФА

Сорбционные процессы широко применяются в промышленности для очистки и регенерации сложных жидких и газообразных смесей, извлечения из растворов отдельных компонентов, а также для защиты окружающей среды от вредных выбросов. Разнообразие направлений использования этих методов обусловлено следующими факторами:

- возможностью удаления загрязнений различной природы практически до любой остаточной концентрации;
- химической стойкостью сорбента к поглощаемым веществам;
- простотой управления процессом.

Сорбционные свойства материала зависят от его пористой структуры и от природы поверхности. В зависимости от размеров и механизма заполнения сорбента (по *Дубинину М.М.*) [1] поры разделяются на три основные разновидности: макропоры, переходные (мезопоры) и микропоры. В соответствии с этим пористые сорбционные материалы разделяют на макропористые, переходные (например, силикагели) и микропористые (например, активные угли и цеолиты). Торф принято относить к сорбентам смешенного типа, так как в его структуре содержатся все виды пор [1].

В работах, посвященных исследованию роли поверхности сорбента в

процессах поглощения (*Киселев А.В.* и др.), показано, что все материалы в зависимости от характеристик поверхности могут быть разделены на три класса:

1. не содержащие ионы и положительно заряженные группы (сажа);
2. имеющие сосредоточенные положительные заряды (например, $-OH$);
3. имеющие сосредоточенные отрицательные заряды (например, $=O$, $=CO$).

Торфяные системы характеризуются наличием большого числа функциональных групп, что обусловлено сложностью их состава. Водорастворимые и легкогидролизуемые соединения включают в себя комплекс пентоз, гексоз и смесь других уроновых кислот, имеющих функциональные группы $-OH$, $-COOH$ и др. Набухаемость целлюлозы в воде и растворах солей определяется наличием функциональных групп OH . Гуминовые кислоты более чем на 50 % ответственны за ионный обмен благодаря наличию большого числа карбоксильных групп $COOH$. В состав негидролизуемого остатка (лигнина) входит сложная смесь лигнина растений-торфообразователей и веществ лигниноподобной структуры: суберин, кутин и др. Для этой группы веществ также характерно наличие гидроксильных, карбонильных, метаксильных и других групп [2].

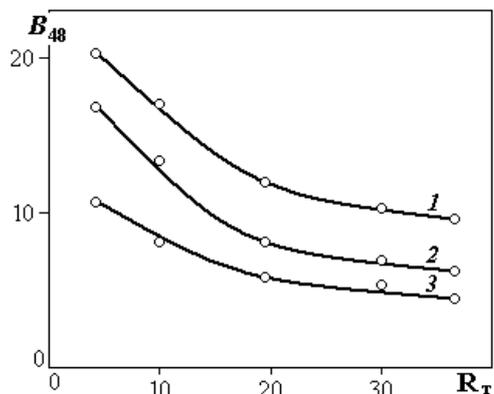


Рис. 1. Обобщенные кривые поглощения жидкостей различными видами торфа B_{48}^1 , кг/кг (на сухое вещество) в зависимости от степени разложения R_T , %: 1 – модельный раствор (гидроокись аммония), 2 – жидкие экскременты животных, 3 – вода [7]
 1: $B_{48} = 33,071R_T^{-0,3471}$; $R = 0,743$
 2: $B_{48} = 33,477R_T^{-0,4735}$; $R = 0,681$
 3: $B_{48} = 19,991R_T^{-0,4188}$; $R = 0,628$

¹Отношение массы загрязняющей жидкости, впитываемой сорбентом в течение 48 часов к начальной массе его сухого вещества

В зависимости от требований к процессу сорбции (смачиваемости поглощаемого вещества, химической стойкости и т. п.) используется широкий спектр синтетических и природных неорганических, органических и органоминеральных материалов, обладающих развитой или специфической поверхностью (золы, коксовая мелочь, торф, силикагели, алюмогели, активные глины и др.). Торф занимает среди них особое место, что связано с разнообразием сырьевых баз и, соответственно, его свойств.

Анализ физико-химических свойств торфа как природного сорбента гидрофильного типа был выполнен в ряде работ [1, 2]. Вопросы практического использования ионообменных свойств данного материала довольно подробно рассмотрены в работе [3]. Так же были изучены методы химического [4] и термического [5, 6] модифицирования торфяных систем.

Наличие высокой сорбционной емкости торфа обусловлено тем, что в естественном состоянии соотношение воды и сухого вещества для некоторых видов малоразложившегося торфа может достигать 15–25 кг/кг.

Из физико-химических моделей, отражающих процессы сорбции [1, 2] следует, что методы изменения характеристик материалов могут протекать

в двух направлениях: варьирование пористой структуры материала и химических свойств реагирующей поверхности. Требования к пористости сорбента могут быть учтены изначально – при выборе сырья оптимальной структуры (учитываются условия образования в природных условиях и схема добычи) или в процессе получения продукта – на стадии формирования структуры (регулируется степень переработки торфа или метод гранулирования) и ее модификации (физико-химическое, термическое или химическое воздействие).

Анализ экспериментальных исследований поглотительной способности торфа [7], позволил установить максимальное значение показателя B_{48} для различных видов сорбируемых растворов, которое соответствует образцам с наименьшей степенью разложения, что обусловлено большим значением порового пространства (рис. 1). Значит, первичное регулирование сорбционных свойств торфяных и композиционных систем может быть реализовано путем выбора материала с наибольшим содержанием растительных остатков (в том числе и отходов производства – очесный слой, включения пушицы, мхов и древесных остатков), причем технология добычи и переработки должна оказы-

вать минимальное негативное воздействие на структуру исходных компонентов сырья.

Проведенные исследования по водопоглощению торфа низкой степени разложения и отходов производства показали перспективность использования этих материалов в качестве сырьевой базы органоминеральных сорбентов. Для окатанного фрезерного торфа низкой степени разложения водопоглощение составило 6–7 кг/кг в зависимости от диаметра гранул ($d = 5\text{--}10$ мм). Для окатанного дробленого отсева (пушица и остатки древесных включений) водопоглощение составило 2,25–2,55 кг/кг. Снижение емкости поглощения последнего вызвано довольно высокой переработкой исходных растительных структур, которая необходима для улучшения окатываемости волокнистого материала. Однако возможно и их меньшее измельчение.

Известно, что пористая структура полимерных материалов (например, силикагель) регулируется путем варьирования условий роста частиц посредством внесения различных добавок или изменения технологии производства. Рассматривая торф как природный полимерный материал, можно предположить, что управление пористыми характеристиками возможно при структурообразовании торфяной продукции.

В связи с этим, следующей стадией управления пористостью сорбентов является формирование пространственной матрицы, состоящее из формирования сырья и сушки. Предпочтение отдается формированию методом окатывания, так как оно позволяет получить материал с невысокой плотностью. При сушке режим должен обеспечивать заданную усадку системы, которая определяет характеристики порового пространства. На обоих этапах внесение

различных добавок может служить методом управления качественными показателями продукции. Следует отметить, что существенное влияние режим оказывает и на смачиваемость поверхности. На практике был зафиксирован совместный результат этих эффектов, выражающийся в изменении водопоглощения.

На примере органоминеральных материалов (торф с добавками глины) было установлено, что увеличение температуры сушки приводит к уменьшению водопоглощения торфа и композиций на его основе (рис. 2). В зависимости от направления использования сорбента эти особенности должны быть учтены при разработке технологической схемы производства формованных композиционных сорбентов.

Кроме того, еще одним из направлений последующего изменения свойств торфяных систем является термическое модифицирование, обусловленное как изменением пористой структуры (вследствие выгорания органического вещества), так и химическими реакциями (выход летучих соединений, взаимодействие продуктов термического разложения).

В работах [5, 6] установлено, что изменение пористой структуры торфа и смачиваемости поверхности возможно при термической обработке. Углеродные сорбенты чаще всего получают из углеродсодержащего материала (уголь, торф, древесина, лигнин и др.) при температурной обработке до 500–600 °С. В этот период распадаются многие компоненты, выделяется основная масса летучих продуктов, и, в конечном счете, остается твердый остаток карбонизации. Вторая стадия состоит из нагрева твердого остатка карбонизации до температур 850–900 °С и активирования при этой температуре [5, 8].

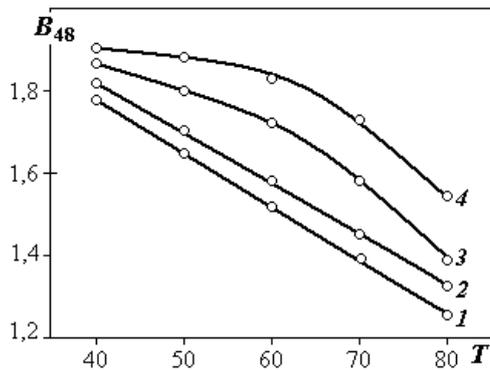


Рис. 2. Зависимость водопоглощения B_{48} , кг/кг от температуры сушки T , °C для композиций с содержанием кембрийской глины: 1 – 10 %, 2 – 20 %, 3 – 30 %, 4 – 40 %.

1: $B_{48} = -0,0134 T + 2,326$; $R = 993$

2: $B_{48} = -0,0126 T + 2,315$; $R = 998$

3: $B_{48} = -0,0001 T^2 + 0,0032 T + 1,95$;
 $R = 998$

4: $B_{48} = -0,0002 T^2 + 0,0155 T + 1,60$;
 $R = 994$

Использование торфа для получения углеродных сорбентов представляет определенный интерес и имеет свои преимущества. Во-первых, торф при соответствующей влажности – весьма пластичный материал, легко смешивающийся с добавками и хорошо гранулирующийся. При недостаточной окатываемости сырья необходимо внесение различных дополнительных компонентов – связующих и упрочняющих веществ. Однако компонентный состав торфа сформирован таким образом, что уже изначально содержит связующее (гуминовые кислоты). Во-вторых, торф – сравнительно дешевое сырье и в экономическом отношении вполне оправдывает себя. Оценка способов регулирования процессов термолитиза и структурирования торфяного сырья показывает,

что введением органических и минеральных добавок можно контролировать выход твердого остатка и свойства его структуры [5].

Для органоминеральных смесей (торф с каолиновой глиной) экспериментально установлено, что в зависимости от условий проведения термической обработки может быть получен материал с различным водопоглощением. Если обработка проводится с доступом кислорода, то вследствие выжигания горючих компонентов образуется материал с развитой пористой структурой, который сохраняют свои гидрофильные компоненты. Исследование водопоглощения таких сорбентов свидетельствует о повышенном капиллярном впитывании влаги при ограниченном, но стабильном набухании глинистых компонентов в торфяной модифицированной матрице (рис. 3, 4). Термическая обработка при недостаточном доступе кислорода позволяет получить гидрофобный материал.

При комплексной оценке водно-физических свойств торфяных сорбентов необходимо учитывать, что он

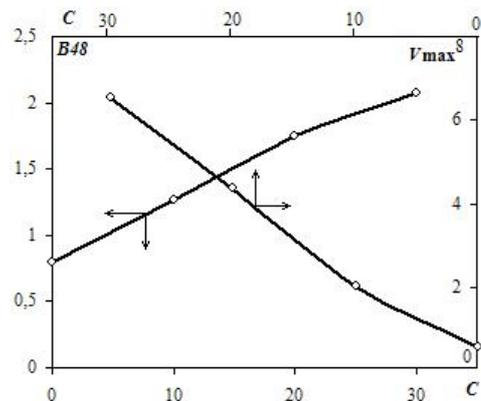


Рис. 3. Зависимость водопоглощения B_{48} , % и скорости водопоглощения V_{max} , кг/(кг·мин) термообработанных композиций от содержания кембрийской глины C , % (повторность 3, $d = 5$ мм)

**Характеристики материалов по сорбции
нефтемаслопродуктов**

Группа сорбентов	Вид сорбента	Емкость сорбции, г/г	Основные недостатки
Синтетические	Полипропилен (волокно)*	12	Сложность утилизации. Экологическая опасность. Высокая стоимость.
	Пенополистирол (гранулы)*	5...7	
	Формальдегидная смола*	30	
	Базальтовое активированное волокно с армирующими элементами	2...11	
	Продукт пиролиза твердого осадка бытовых сточных вод	4,5	
	Модифицированный аэросил и поливинилхлорид	11,5...15	
	Ткань пропитанная ОДП-240	9...10	
Неорганические	Композиционный материал на основе резиновых порошков и гидрофобных добавок	6...8	Необходимость гидрофобизации (введение кремнеорганических соединений). Низкая экологичность. Плохая удерживающая способность.
	Каолин*	7	
	Вермикулит (термообработанный)*	9,5...11,9	
	Перлит (термообработанный)*	6,7...7,8	
	Асбестовое волокно*	5...11	
	Модифицированный керамзит	0,45	
Органические	Кварцевый песок	0,5...1,5	Возможность использования только на стадии доочистки или очистки низкоконцентрированной эмульсии. Низкая механическая прочность.
	Активированный уголь*	0,5...2	
	Древесные опилки*	1,5...5,5	
	Хлопчатобумажное волокно*	5...15	
	Каучук*	1...3,8	
	Лузга гречихи*	3,3	
	Рисовая шелуха*	3...10	
	Кожаная стружка*	2,3...4,7	
	Шерсть	8...10	
	Торф фрезерный*	6...12	
	Торф гранулированный*	1,2...3	
	Торф волокнистый*	5...8	
	Торф с солями алифатических аминов	12...22,5	
	Торфоминеральный сорбент	8	
Пушица	12		

* Характеристики сорбционных материалов из работы [6] (сорбционная емкость материалов приводится для различных условий проведения экспериментов).

Среди неорганических сорбентов большую часть составляют глины и диатомиты в силу их низкой стоимости и возможности крупнотоннажного

производства. Также используется кварцевый песок для засыпки небольших разливов. Однако качество неорганических сорбентов неприем-

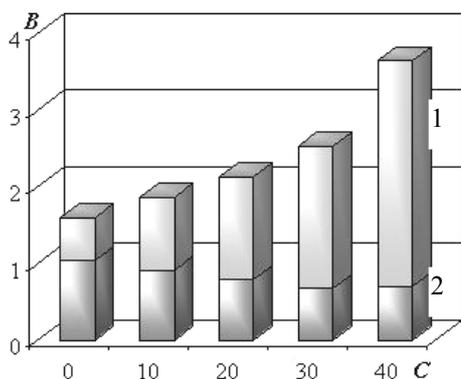


Рис. 5. Начальная пористость и приращение объема пор при водопоглощении гранул (средний диаметр 5 мм) при различном содержании C , % каолиновой глины

1 — приращение пористости (водопоглощения), возникающее при набухании материала,
 2 — начальная пористость материала.

лемо с точки зрения экологии, поскольку они имеют очень низкую емкость (70-150 г нефти/г), совершенно не удерживая легкие фракции, а при ликвидации разливов на воде неорганические сорбенты тонут вместе с нефтепродуктами. Кроме того, методами утилизации этих сорбентов является их промывка экстрагентами или водой с ПАВ, а также выжигание.

Синтетические сорбенты чаще всего изготавливают из полипропиленовых волокон, формируемых в нетканые рулонные материалы. Кроме того, используют полиуретан в различных видах, формованный полиэтилен с полимерными наполнителями и другие пластики. В то же время применение их в виде тонких порошков для повышения эффективности

использования на тонких пленках недопустимо из-за опасности заболеваний.

Природные органические и органоминеральные сорбенты являются наиболее перспективным видом сорбентов для ликвидации нефтяных загрязнений. Чаще всего применяют отходы зернопродуктов и древесины, торф, шерсть и др.

Одним из лучших природных сорбентов является шерсть [9], однако высокая цена шерсти, недостаточное ее количество и требования к хранению не позволяют считать ее перспективным нефтяным сорбентом. Успешность применения пушицы для сорбции нефтепродуктов подтверждается экспериментами финских исследователей. По их свидетельствам, пушица в два или в три раза больше поглощает нефтепродуктов, чем синтетические материалы, имеющиеся на рынке [10]. Сорбенты на основе сфагнового мха обладают низкой стоимостью и простотой производства (гидрофобные свойства придаются при температуре 120 °С).

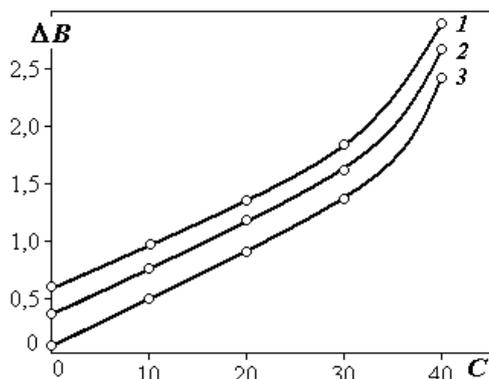


Рис. 6 Приращение водопоглощения гранул при набухании ΔB , кг/кг от содержания каолиновой глины C , % при различном диаметре: 1 - 5, 2 - 7,5, 3 - 11 мм

Таким образом, проведенный анализ показывает, что характеристики торфяных сорбентов для сбора нефтепродуктов позволяют им успешно конкурировать с прочими видами материалов, имея средние значения емкости поглощения и преимущество по

экономическим и экологическим показателям. Кроме того, можно отметить, что торфяная продукция отличается высокой степенью очистки [11], простотой утилизации и возможностью производства селективных сорбентов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гамаюнов Н.И., Гамаюнов С.Н. Сорбция в гидрофильных материалах. Тверь: ТГТУ, 1997. – 160 с.
2. Лыч А.М. Гидрофильность торфа. Мн.: Наука и техника, 1991.–257 с.
3. Белькевич П.И., Чистова Л.Р. Торф и проблемы защиты окружающей среды Тверь: ТГТУ, 1979. – 64 с.
4. Павлова Л.Н. Исследование свойств сорбентов, полученных различными методами активации из торфа и продуктов его переработки: дис. ... канд. техн. наук. – Калинин, 1978. – 281 с.
5. Дрожалина Н.Д. Углеродные молекулярные сита на основе торфа.– Мн.: Наука и техника, 1984. – 150 с.
6. Испирян С.Р. Разработка методики комплексной оценки поглощения торфом нефтепродуктов: дис.... канд. техн. наук. – Тверь, 2001. – 149 С.
7. Базин Е.Т., Павлова Л.Н. Отчет о НИР: Разработать физико-химические основы и САПР ресурсосберегающих технологий комплексного освоения торфяных месторождений с учетом охраны окружающей среды. – Калинин, 1986. – 63 с.
8. Двоскин Г.И., Корнильева В.Ф., Дудкина Л.М. Производство дешевых сорбционных материалов из торфа и древесных отходов как одно из направлений рентабельного использования местных ресурсов // Торф и бизнес. Москва, 2006.–№3.– С. 35 – 39.
9. Артемов А.В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений // Нефть. Газ. Промышленность. [Электронный ресурс] / Информационный портал: Строительство, нефтегазовый и лесопромышленный комплексы. – <http://www.oilgasindustry.ru/>
10. Suni S. Cotton grass [Electronic resource] / University of Helsinki. – www.helsinki.fi/uh/2-2006/juttu2.html.
11. Бурмистрова Т.И., Т.П. Алексеева, Л.Д. Стахина, Н.Н. Терешенко Адсорбционные материалы на основе торфа: перспективы использования для ликвидации аварийных разливов нефти на почве и в воде // Болота и биосфера: Сборник материалов Пятой Научной Школы (11-14 сентября 2006). Томск: Изд-во ЦНТИ, 2006. – С. 125–132. **ГИАС**

Коротко об авторах

Тимофеев А.Е., Мисников О.С. – Тверской государственный технический университет, e-mail: peatpro@gmail.com

Статья представлена Тверским государственным техническим университетом.

