

# Анализ разнообразных подходов к получению и применению сорбентов на основе торфа



**Мисников О.С.**, доцент кафедры технологии и комплексной механизации разработки торфяных месторождений (ТКМРТМ), к.т.н.



**Тимофеев А.Е.**, ассистент кафедры ТКМРТМ

(Тверской государственный технический университет)

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.

В настоящее время в зависимости от требований к процессу сорбции используется широкий спектр синтетических (полипропиленовые, полиэтиленовые и др.) и природных неорганических, органических и органоминеральных материалов [золы, кокс, силикагели, алюмогели, глины и др.] [1]. Однако торф занимает среди них особенное место, что связано с большим разнообразием сырьевых баз и многообразием свойств данного материала.

Как известно, сорбционные свойства материала определяются его поровым пространством и природой активных центров. В зависимости от механизма заполнения поры разделяют на три основные разновидности (по Дубинину М.М.): макропоры, мезопоры (переходные) и микропоры. Причем для торфа характерно наличие всех вышеуказанных видов пор [2]. Торфяные системы обладают большим числом функциональных групп, что обусловлено сложностью их состава. Такими функциональными группами как  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$  и др., в той или иной мере обладают водорастворимые и легкогидролизуемые соединения, целлюлоза, гуминовые кислоты и лигнин [3].

Анализ физико-химических свойств торфа как природного сорбента гидрофильного типа был выполнен в ряде работ [2, 3]. Вопросам практического использования ионообменных свойств данного материала посвящено довольно большое количество исследований. Кроме того, были изучены методы химического и термического [4, 5] модифицирования торфяных систем. Актуальность исследований получения торфяных сорбентов также подтверждается большим количеством патентов, полученных как в России, так и за рубежом [обзор представлен в работе [6]].

Следует отметить, что такая остро стоящая проблема как загрязнение окружающей среды нефтепродуктами ставит весьма жесткие требования к сорбентам для сбора разливов с поверхности суши и водных акваторий. Анализ различных работ показал, что торфяные сорбенты характеризуются рядом преимуществ, которые позволяют конкурировать им с другими материалами (табл. 1).

**Таблица. 1. Характеристики материалов по сорбции нефтемаслопродуктов**

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

\* Характеристики сорбционных материалов из работы [4] (условия проведения экспериментов могут различаться).

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. Отли-

чительными особенностями сорбентов на основе торфа являются низкая стоимость и простота производства (например, в соответствии с [7], торфяные сорбенты приобретают гидрофобные свойства при температуре 120°C).

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 нанесения вреда здоровью людей.

При проведении литературного обзора было отмечено, что торфяные сорбенты и методы их получения довольно сильно различаются (учитывая то, что торф может быть использован как гидрофильтрный или гидрофобный материал в зависимости от технологии переработки). Зафиксировано сильное различие и в технологических подходах. Вследствие этого была поставлена задача выполнить анализ работ, имеющихся в данном направлении, выделить основные виды продукции и технологические операции.

Первоначальной задачей, которую необходимо решить при разработке технологии производства сорбентов, является выбор сырьевой базы. Поскольку основными технологическими показателями, определяющими свойства сырья, являются тип залежи и степень разложения, поэтому оценка сорбционных свойств проводилась по данным показателям. Однако на практике возможны и другие подходы (по составу растений-торфообразователей, компонентному составу и др.).

Как следует из экспериментального анализа поглотительной способности торфа [8], максимальное значение показателя  $B_{48}$  для всех видов растворов соответствует образцам с наименьшей степенью разложения, что обусловлено большим значением порового пространства (рис. 1). Опыт создания и применения торфяных сорбентов для поглощения нефти и продуктов ее переработки

свидетельствует о том, что наиболее подходящим видом сырья является верховой сфагновый торф малой степени разложения [7].

Таким образом, первичное регулирование сорбционных свойств торфяных систем может быть реализовано путем выбора материала с наибольшим содержанием растительных остатков. Поскольку при добыче частицы торфа измельчаются, что отрицательно сказывается на его емкости поглощения, то на следующей стадии разработки технологической схемы производства должна быть выбрана схема добычи, обеспечивающая приемлемое разрушение растительных структур (использование оборудования дающего крупную крошку, например, дисковый лущильник).

Возможность получения однородного сырья с заданными параметрами на двух предыдущих стадиях маловероятна, что обуславливает необходимость введения дополнительных операций переработки (например, рассев по фракциям).

Как показал анализ экспериментальных данных и зарубежный опыт [9] использования отходов добычи и переработки торфа (волокна растительных остатков, например, пушицы и мхов, древесные включения) могут успешно быть использованы для поглощения загрязняющих жидких сред на водной основе и нефтепродуктов. По данным работы [9] поглощение пушицей нефтепродуктов в 2...3 раза больше, чем синтетическими материалами, имеющимися на рынке. Проведенные эксперименты показали, что поглотительная способность пушицы (волокна) составляет 7 кг/кг, что соответствует емкости сорбентов достаточно высокого качества (рис. 2). При дроблении пушицы емкость снижается, однако методы модификации позволяют повысить данный показатель. Таким образом, на основании анализа рис. 2 можно сделать вывод, что одним из перспективных методов производства сорбционных торфяных материалов является производство нетканых полотен, что обеспечивает минимальную переработку растительных волокон.

Следует отметить, что пушица также обладает высокими гидрофильтрными свойствами. Анализ экспериментальных данных показал, что водопоглощение исходных волокон пушицы находится в интервале 4,8...5,1 кг/кг, а переработанный материал в виде гранул способен поглощать 2,3...2,5 кг/кг. Таким образом, отходы добычи могут быть успешно использованы в качестве сорбентов как гидрофильтрного, так и гидрофобного типа, что решает проблемы их утилизации, возникающие при добыче торфа.

Необходимо обратить внимание, что подготовленный для последующих операций торф не всегда может обладать требуемыми свойствами. Поэтому после подготовки сырья в ряде случаев следует произвести подбор добавок, повышающих его пластичность, смачиваемость (гидрофильтрность/гидрофобность), пористость, а также интенсифи-

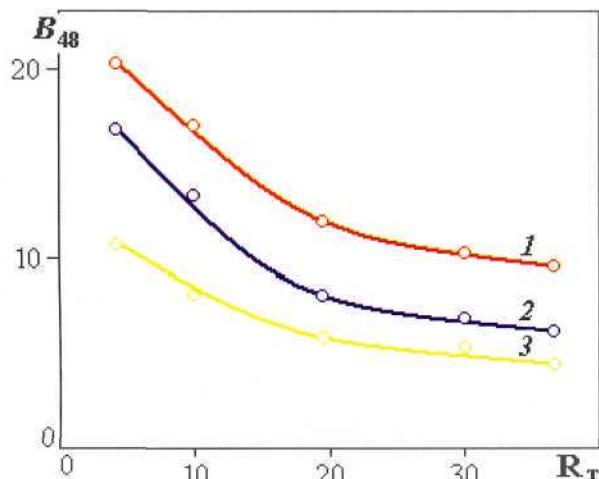


Рис. 1. Обобщенные кривые поглощения жидкостей различными видами торфа  $B_{48}$ <sup>1</sup>, кг/кг (на сухое вещество) в зависимости от степени разложения  $R_t$ , %: 1 — модельный раствор (гидроокись аммония), 2 — жидкие экскременты животных, 3 — вода [9]

$$1: B_{48} = 33,071R_t^{-0,3471}; \text{коэф. корреляции} = 0,743$$

$$2: B_{48} = 33,477R_t^{-0,4735}; \text{коэф. корреляции} = 0,681$$

$$3: B_{48} = 19,991R_t^{-0,4188}; \text{коэф. корреляции} = 0,628$$

<sup>1</sup> Отношение массы загрязняющей жидкости, впитываемой сорбентом в течение 48 часов к начальной массе его сухого вещества коэффициент корреляции

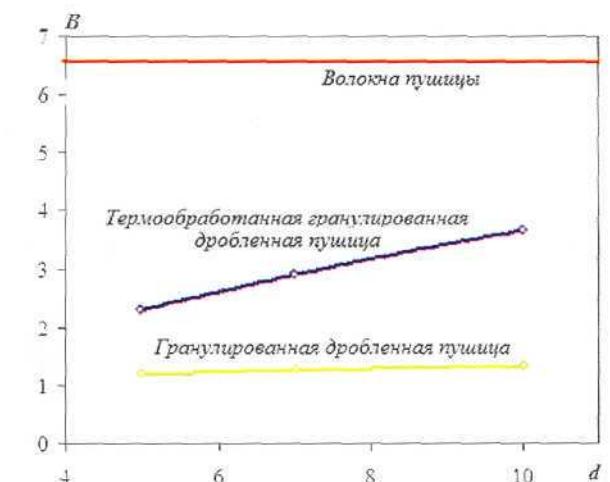


Рис. 2. Емкость сорбции исходного волокна и термообработанной пущицы

цирующих массообменные процессы в структуре формованных образцов.

По оценкам, приведенным в работе [4], торф обладает рядом отличительных особенностей и является перспективным сорбционным материалом. В качестве одного из основных преимуществ выступает его хорошая пластичность, что позволяет формовать из него продукцию различными методами. Основным связующим компонентом торфа являются гуминовые кислоты, однако при переработке торfov низкой степени разложения их малое содержание не позволяет получать высококачественную продукцию. Для решения данной проблемы возможно использование различных пластифицирующих веществ (например, глины, битумы, гипс и т.д.) или методов повышения формуемости (подогрев, поверхностное увлажнение).

Экспериментально установлено, что для сорбентов наиболее подходящим методом формования является окатывание на тарельчатом грануляторе (позволяет получить материал с невысокой плотностью) [рис. 3]. В качестве примера были

проведены исследования по повышению окатываемости торфа различной степени разложения в присутствии глинистых компонентов. Было установлено, что внесение данных добавок позволяет значительно повысить гранулируемость (снижается время окатывания и улучшается форма гранул). Кроме того, как следует из анализа графика (рис. 3), влагосодержание формования обратно пропорционально содержанию минеральных компонентов, что дает возможность снизить количество влаги, испаряемой при сушке органоминеральных материалов.

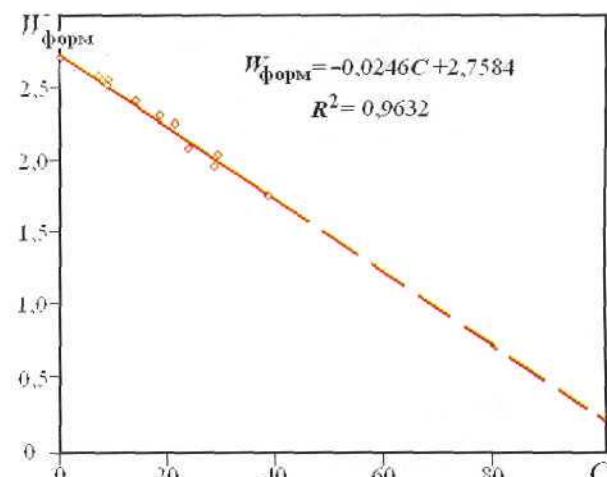


Рис. 3. Гранулированная торфянная продукция и обобщенная зависимость влаги формованных и гранулированных образцов  $W_{\text{форм}}$ , кг/кг от содержания минеральных компонентов  $C$ , %

Так же при исследовании набухания торфяных композиционных сорбентов, полученных при мягком режиме сушки было установлено, что внесение глин позволяет получить дополнительный объем поглощения по мере впитывания влаги (рис. 4). Было установлено, что для органоминеральных смесей характерно повышенное набухание по сравнению с исходным торфом. Как следует из анализа графика, по мере увеличения содержания глины емкость поглощения растет, что обусловлено повышенным набуханием данных композиций.

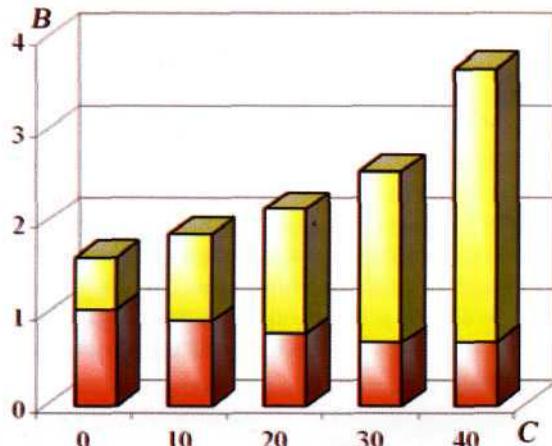


Рис. 4. Начальная пористость и приращение объема пор при водопоглощении гранул (средний диаметр 5 мм) при различном содержании С, % каолиновой глины

■ — приращение пористости, возникающее при набухании материала,

■ — начальная пористость материала.

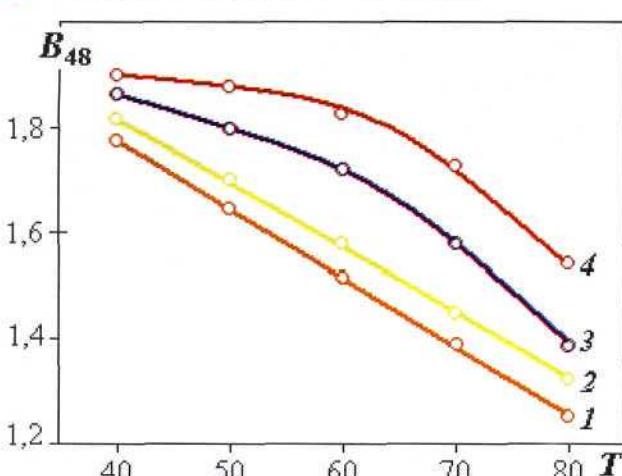


Рис. 5. Зависимость водопоглощения  $B_{48}$ , кг/кг от температуры сушки Т, °С для композиций с содержанием кембрийской глины: 1 — 10 %, 2 — 20 %, 3 — 30 %, 4 — 40 %.

Так как для получения качественной продукции следующим этапом является сушка, то режим сушки должен быть подобран таким образом, чтобы обеспечить требуемые усадочные свойства (выражющиеся в плотности и пористости сорбентов) и заданную гидрофильность/гидрофобность материала [смачиваемость различными жидкостями]. Управление процессом сушки заключается варьировании режима подвода тепла, температуры, времени обработки. Как следует из анализа графиков для композиционных материалов (рис. 5) при повышении температуры сушки снижается поглощение влаги, что свидетельствует о протекании процессов гидрофобизации в структуре данных материалов.

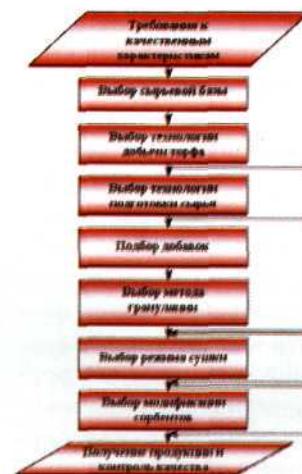
Одним из направлений последующего изменения свойств сорбентов является термическое модифицирование [3, 4, 9].

Для торфа и органоминеральных смесей (торф с каолиновой глиной) 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 сохраняет свои гидрофильные компоненты. Исследование водопоглощения таких сорбентов свидетельствует о повышенном капиллярном впитывании влаги при ограниченном, но стабильном набухании глинистых компонентов в торфяной модифицированной матрице. Термическая обработка торфа и отходов его производства (рис. 2) при недостаточном доступе кислорода позволяет получить гидрофобный материал.

Из анализа данных, полученных для торфяных материалов, подвергнутых термической обработке без доступа кислорода следует, что данный вид модификации повышает емкость сорбции по нефтепродуктам до 50% (табл. 2). Кроме того, снижает плотность, что позволяет использовать их для сбора нефти при разливах на водной поверхности (насыпная плотность гранулированного торфа низкой степени разложения снижается с 120 кг/м<sup>3</sup> до 100 кг/м<sup>3</sup>).

**Таблица 2. Нефтеемкость торфяных сорбентов и отходов добычи торфа**

Материал	Нефтеемкость исходного материала, г/г	Нефтеемкость термообработанного материала, г/г	Изменение нефтеемкости, %
Торф фрезерный	5...5,4	5,8...7,8	Увеличение на 20...45
Торф гранулированный	2,4...2,6	3,3...4	Увеличение на 40...50



На основании представленного выше материала можно составить следующую схему и сделать выводы и рекомендации по получению торфяных сорбентов.

На рисунке 6 изображена схема, на которой представлены вышеописанные операции технологии производства сорбентов на основе торфа и стрелочками показаны возможные переходы между стадиями

Рис. 6. Схема получения торфяных сорбционных материалов

технологического процесса. То есть торфяные сорбционные материалы могут быть получены на стадии:

- добычи [например, фрезерный торф];
- подготовки сырья (отсеянные фракции торфа и отходы в виде волокон растительных остатков, нетканые материалы);
- грануляции (продукция, полученная прессованием);
- сушки (фрезерная крошка, высушиваемая в заводских условиях, гранулированные и формованные сорбенты).

При этом во всех вариантах возможно модификация (термическое или химическое). Необходимо обратить внимание на то, что также можно вводить дополнительный технологический прием — внесение добавок, повышающих смачиваемость, набухание, гранулируемость т. д., то есть получать композиционные сорбционные материалы.

Таким образом, результаты данной работы отражают многообразие видов продукции для сорбции жидких загрязнений различной природы (нефтепродукты, загрязнение на водной основе) и могут быть использованы при разработке технологической схемы производства сорбентов с заданными качественными показателями.



Рис. 7. Образцы торфяного сорбента после поглощения нефтепродуктов

### Литература

1. Артемов А.В. Современные технологии очистки нефтяных загрязнений // Нефть. Газ. Промышленность. [Электронный ресурс] / Информационный портал: Строительство, нефтегазовый и лесопромышленный комплексы. — <http://www.oilgasindustry.ru/>
2. Гамаюнов Н.И. Сорбция в гидрофильтрационных материалах / Н.И. Гамаюнов, С.Н. Гамаюнов. — Тверь: ТГТУ, 1997.—160 с.
3. Лыч А.М. Гидрофильтрация торфа / А.М. Лыч. — Мн: Наука и техника, 1991.—257 с.
4. Дрожалина Н.Д. Углеродные молекулярные сита на основе торфа / Н.Д. Дрожалина. — Мн.: Наука и техника, 1984.—150 с.
5. Испириян С.Р. Разработка методики комплексной оценки поглощения торфом нефтепродуктов: дис.... канд. техн. наук / С.Р. Испириян. — Тверь, 2001. — 149 С.
6. Вечер Д.А. Ресурсосберегающие технологии получения сорбционных материалов на основе торфа/ Д.А. Вечер, Б.Ф. Зюзин, А.Э. Томсон// Торфяная отрасль России на рубеже XXI века: Проблемы и перспективы. — Тверь, 1999, Ч. I. — С. 55-62.
7. Oil absorbent — chemical sorbent. Spill-Sorb absorbents absorb oil and chemical spills. [Electronic resource] / Spill-Sorb. — <http://www.spillsorb.com/>
8. 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.
9. Suni S. Cotton grass [Electronic resource] / University of Helsinki. — <http://www.helsinki.fi/uh/2-2006/juttu2.html>.
10. Двоскин Г.И. Производство дешевых сорбционных материалов из торфа и древесных отходов как одно из направлений рентабельного использования местных ресурсов / Г.И. Двоскин, В.Ф. Корнильева, Л.М. Дудкина // Торф и Бизнес. Москва, 2006.—№3.—С. 35 — 39.