



УДК 66.08:544.7

## Изучение способа получения гидрофобного сорбента на основе модифицированного торфа

Баннова Е.А., Китаева Н.К., Мерков С.М., Мучкина М.В.,  
Залозная Е.П., Мартынов П.Н.

*ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск*

Поступила в редакцию 24.04.2012 г.

### Аннотация

Изучена термическая деструкция торфа под действием микроволнового излучения. Проведена оптимизация условий и параметров воздействия микроволнового излучения на торф с целью получения гидрофобного сорбента. Изучены свойства сорбента на основе модифицированного торфа.

**Ключевые слова:** торф, микроволновое излучение, гидрофобный сорбент, адсорбция, влагопоглощение, нефтеемкость

The thermal degradation of peat under the influence of microwave radiation was studied. The conditions and parameters for obtaining a hydrophobic sorbent by microwave treatment of peat were optimized. The properties of the sorbent based on modified peat were studied.

**Keywords:** peat, microwave radiation, hydrophobic sorbent, adsorption, water absorption, oil intensity

### Введение

Распространение загрязняющих веществ в объектах окружающей природной среды приобрело глобальные масштабы. Проблема предотвращения вредного воздействия и очистки от загрязняющих веществ в настоящее время является актуальной для всего мира.

К наиболее распространенным веществам, загрязняющим гидросферу, относятся нефть и продукты ее переработки [1, 2]. Попадание нефти и нефтепродуктов в водные среды возможно в самых разных условиях. Наибольший объем загрязнений происходит в аварийных ситуациях при разливах в процессе транспортировки, в различных технологиях добычи и переработке нефти, а также в других условиях. Не менее опасны для окружающей среды многочисленные выбросы загрязненных нефтепродуктами водных сред, образующиеся на более мелких производствах, а именно на автозаправочных станциях, автомойках, автостоянках, складах горюче-смазочных материалов и т.д.

В настоящее время для очистки водных сред от нефти и нефтепродуктов применяются различные методы, из которых наибольший интерес представляет

адсорбция, которая весьма эффективна и при многоступенчатой организации процесса способна обеспечить очистку до любого требуемого уровня [2-7].

В большинстве случаев наилучших результатов очистки водных сред от нефтепродуктов достигается применением синтетических сорбционных материалов в связи с тем, что им свойственны высокие сорбционные свойства и возможность повторного использования. Однако перспективные сорбционные материалы кроме высоких сорбционных свойств должны удовлетворять и ряду других требований, а именно легко собираться и утилизироваться, быть нетоксичными, дешевыми, доступными и, по возможности, биodeградироваться [2, 5, 7, 8].

Таким требованиям удовлетворяют сорбенты, полученные путем модифицирования природных материалов с целью увеличения их сорбционных свойств. Одним из наиболее перспективных природных материалов для создания нефтесорбентов является торф, который и в немодифицированной форме широко используется для очистки различных жидких сред [7, 9-10].

## **Теоретическая часть**

Сорбционный материал на основе торфа традиционно получают в рекуперативных печах путем термической обработки, при которой происходит модифицирование торфа в результате термической деструкции содержащихся в нем органических веществ и образуется высокоуглеродистый высокопористый сорбционный материал [9]. Однако такой способ обработки торфа связан с большими затратами энергии и длительным временем получения, а также при значительных градиентах температуры (400 °С) высока опасность возгорания торфа.

Альтернативным способом модифицирования торфа является проведение термодеструкции путем воздействия на него микроволнового (СВЧ) излучения без доступа кислорода, что позволяет получать аналогичный высокопористый гидрофобный материал, но энергетически более эффективно.

Целью работы являлось изучение влияния параметров и условий термодеструкции торфа под действием микроволнового излучения на свойства модифицированного торфа.

## **Эксперимент**

В работе использовали торф моховой группы с размером частиц менее 5,0 мм, предварительно высушенный до влажности 20-25%.

Разделение торфа на фракции и определение фракционного состава торфа проводили ситовым методом [11, 12].

При проведении модифицирования в кварцевый тигель засыпали торф, закрытый тигель с торфом помещали в СВЧ печь (в работе использовали бытовую СВЧ печь типа «Плутон»), устанавливали заданную мощность по микроволновому излучению и выдерживали требуемое время. Закрытый тигель с модифицированным торфом охлаждали в эксикаторе до комнатной температуры.

Степень модифицирования торфа определяли гравиметрически и рассчитывали, как отношение изменения массы к начальной массе, выраженное в процентах.

Влагопоглощение торфа определяли путем измерения через определенное время массы влаги, поглощенной торфом, помещенным в эксикатор над раствором

сернокислого натрия, обеспечивающего постоянную влажность  $95 \pm 2$  %. Влагопоглощение торфа ( $W$ , мас. %) рассчитывали как отношение массы влаги к начальной массе торфа, выраженное в процентах.

Нефтеемкость торфа ( $K_n$ , г/г) определяли гравиметрическим методом путем насыщения его в статических условиях нефтепродуктами с вязкостью 50 сСт при 20 °С и расчете отношения массы поглощенных нефтепродуктов к начальной массе торфа.

Сорбционную емкость торфа по метиленовому голубому (МГ) измеряли по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 4453-74 [11, 13].

Сорбционную емкость торфа по йоду измеряли по стандартной методике в соответствии с ГОСТ 6217-74 [11, 14].

## Обсуждение результатов

### Модифицирование торфа под действием микроволнового излучения

С целью оптимизации процесса модифицирования торфа изучено влияние мощности микроволнового излучения (рис. 1) и времени обработки на степень модифицирования торфа (рис. 2), которое оценивали по уменьшению массы торфа в процессе модифицирования.

Изучение кинетики модифицирования при разных мощностях микроволнового излучения (рис. 1) показало, что при увеличении мощности СВЧ излучения увеличивается скорость модифицирования (уменьшается масса торфа), при этом максимальный выход модифицированного торфа составляет 60-62 мас. %, т.е. масса торфа уменьшается на 38-40 мас. %.

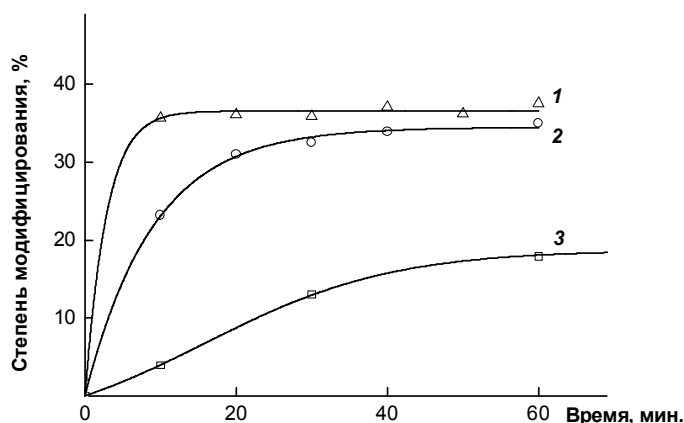


Рис. 1. Кинетика модифицирования торфа при разных мощностях СВЧ излучения. Мощность СВЧ излучения, Вт:  
1 – 495; 2 – 270; 3 – 60

Обработка кинетических кривых модифицирования торфа, представленных на рис. 1, показала, что начальная скорость модифицирования линейно возрастает с увеличением мощности СВЧ излучения в изучаемом диапазоне (табл. 1).

Таблица 1. Влияние мощности СВЧ излучения на начальную скорость ( $V_{нач.}$ ) модифицирования торфа

| № | Мощность, Вт | $V_{нач.}$ , %/мин. |
|---|--------------|---------------------|
| 1 | 60           | 0.4                 |
| 2 | 270          | 1.9                 |
| 3 | 440          | 3.1                 |
| 4 | 495          | 3.5                 |
| 5 | 600          | 4.3                 |

Из данных рис. 2 видно, что увеличение мощности микроволнового излучения, т.е. количества поглощенной торфом энергии, приводит к тому, что за одинаковый период времени модифицирования удается достичь более высокой степени модифицирования торфа.

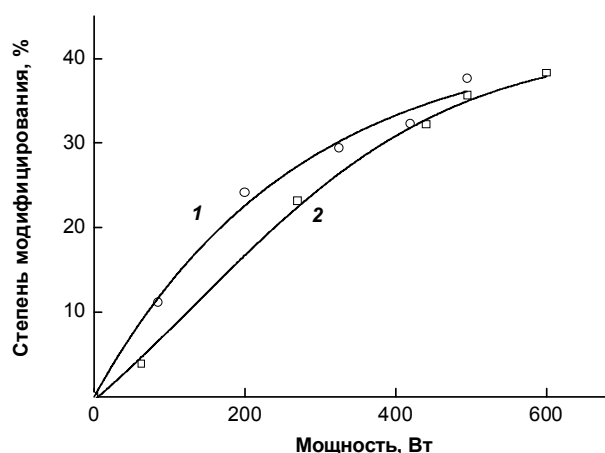


Рис. 2. Зависимость степени модифицирования торфа от мощности СВЧ излучения. Время модифицирования, мин.: 1 – 10; 2 – 60

Изучено изменение фракционного состава торфа в процессе модифицирования (табл. 2). Установлено, что в процессе СВЧ модифицирования дисперсность частиц торфа уменьшается и в модифицированном торфе доля частиц с размером менее 1,0 мм составляет порядка 80 мас. % против 60 мас. % в исходном торфе.

Таблица 2. Изменение фракционного состава торфа в процессе модифицирования

| Размер фракции, мм | Доля фракции, мас. % |                   |
|--------------------|----------------------|-------------------|
|                    | исходный             | модифицированный* |
| менее 0.5          | 37.0±0.5             | 53.3±0.5          |
| 0.5 – 1.0          | 24.6±0.5             | 26.7±0.5          |
| 1.0 – 1.4          | 12.9±0.4             | 8.3±0.4           |
| 1.4 – 3.0          | 16.7±0.2             | 9.5±0.2           |
| более 3.0          | 8.8±0.2              | 2.2±0.2           |

\* условия модифицирования: - мощность СВЧ излучения – 600 Вт; - время модифицирования – 40 мин.; - степень модифицирования – 39 %

Изучено влияние мощности микроволнового излучения и времени модифицирования на способность торфа поглощать влагу. На рис. 3 и 4

представлены характерные зависимости изменения влагопоглощения торфа в процессе модифицирования. Установлено, что воздействие микроволнового излучения на торф приводит к снижению максимальной степени влагопоглощения модифицированного торфа в 2 раза по сравнению с исходным (немодифицированным) торфом (с 20-22% до 10-12%), т.е. в процессе модифицирования возрастает гидрофобность торфа.

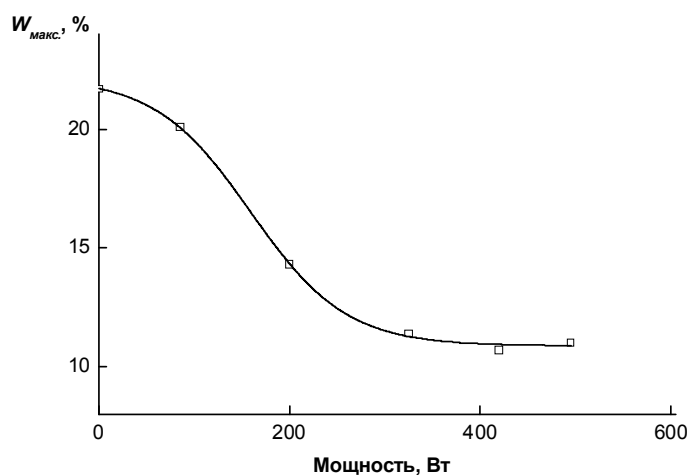


Рис. 3. Зависимость влагопоглощения от мощности СВЧ излучения. Время модифицирования – 60 мин.

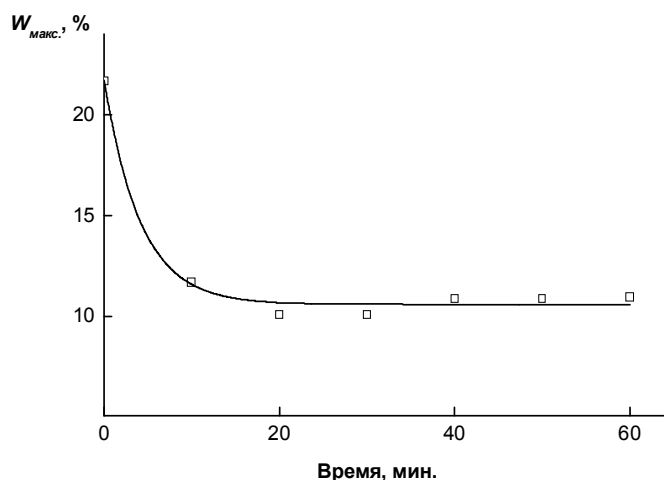


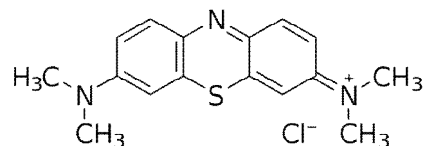
Рис. 4. Зависимость влагопоглощения от времени модифицирования. Мощность СВЧ излучения – 495 Вт

Таким образом, из проведенных исследований следует, что оптимальной, с технологической точки зрения, является мощность микроволнового излучения не менее 400 Вт, обработка при которой позволит обеспечить достижение максимальной степени модифицирования в течение 15-20 мин.

#### **Сорбционные свойства модифицированного торфа**

В результате воздействия микроволнового излучения на торф в последнем происходит термическая деструкция органических соединений, сопровождающаяся выделением летучих продуктов, благодаря чему в торфе формируется пористая структура и изменяется состав и свойства поверхности [9].

Измерение сорбционных свойств в статических условиях позволяет определить максимальную сорбционную емкость материала, величина которой зависит как от его суммарной удельной поверхности (с учетом поверхности пор), так и от природы поверхности, в том числе от гидрофильно-липофильного баланса поверхности, от содержания поверхностных групп, которые способны образовывать поверхностные соединения и комплексы с участием молекул адсорбата. В связи с чем, адсорбция таких адсорбатов, как МГ и йод, на одном сорбенте протекает по-разному.



Структурная формула метиленового голубого

Так известно, что молекулы МГ и йода адсорбируются преимущественно на поверхности мезо- и микропор, а именно на поверхности пор больше 1,5 и 1,0 нм соответственно [3, 15]. Различие в адсорбции МГ и йода на твердой поверхности заключается в том, что благодаря кислотно-основному характеру МГ преимущественно адсорбируется как на отрицательно заряженных поверхностных активных центрах, так и на положительных [16], тогда как йод преимущественно адсорбируется на незаряженных (гидрофобных) участках поверхности за счет дисперсионных (гидрофобных) взаимодействий, а также частично на положительно заряженных центрах в виду того, что в водных растворах молекулярный йод находится в равновесии с ионными формами (йодидом и иодатом, который образуется при разложении гипоиодидной кислоты) [16, 17].

Таким образом, исследование влияния условий и параметров модифицирования торфа под действием микроволнового излучения на его сорбционные свойства позволяет расширить представления об изменении состава и свойств поверхности торфа в процессе модифицирования.

В работе были изготовлены и исследованы образцы модифицированного торфа, полученные при разных мощностях дозы СВЧ излучения и одинаковом времени модифицирования, и образцы, полученные при разном времени модифицирования и одинаковой мощности дозы СВЧ излучения.

Из данных рис. 5 и 6 видно, что мощность микроволнового излучения в пределах до 600 Вт и продолжительность его воздействия симбатно влияют на адсорбционную активность торфа как по йоду, так и по МГ, а именно сорбционная емкость по йоду возрастает в 1,2-1,4 раза, а по МГ снижается более чем в 2 раза с увеличением как мощности микроволнового излучения, так и продолжительности его воздействия на торф.

На основании полученных данных по сорбции МГ и йода можно заключить, что на поверхности торфа в процессе модифицирования уменьшается содержание заряженных участков за счет термодеструкции функциональных органических соединений, в результате чего характер поверхности торфа становится гидрофобным.

Для подтверждения предположения об увеличении гидрофобных свойств торфа в процессе модифицирования изучено влияние мощности микроволнового излучения на способность торфа сорбировать такие гидрофобные органические вещества, как нефть и нефтепродукты (нефтеемкость торфа) и сопоставлена эта зависимость с зависимостью степени модифицирования (рис. 7).

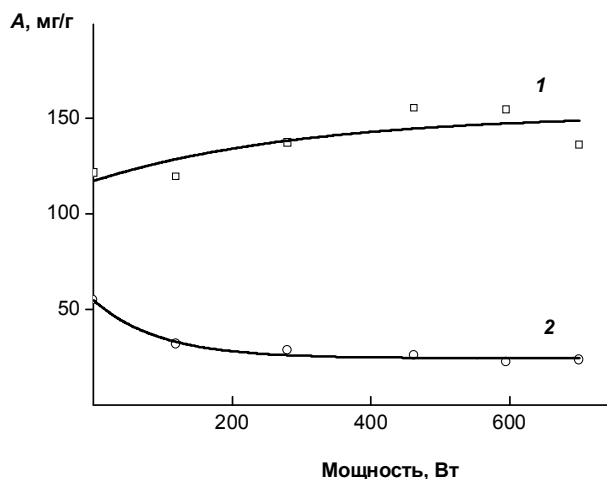


Рис. 5. Зависимость адсорбционной активности по йоду (1) и МГ (2) от мощности СВЧ излучения. Время модифицирования – 60 мин

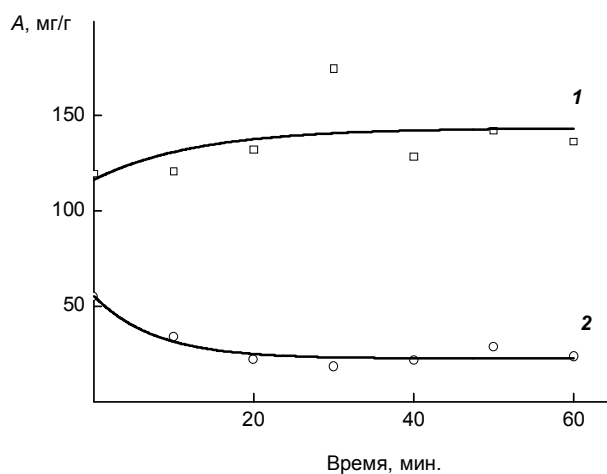


Рис. 6. Кинетика зависимости адсорбционной активности по йоду (1) и МГ (2) при мощности СВЧ излучения 495 Вт

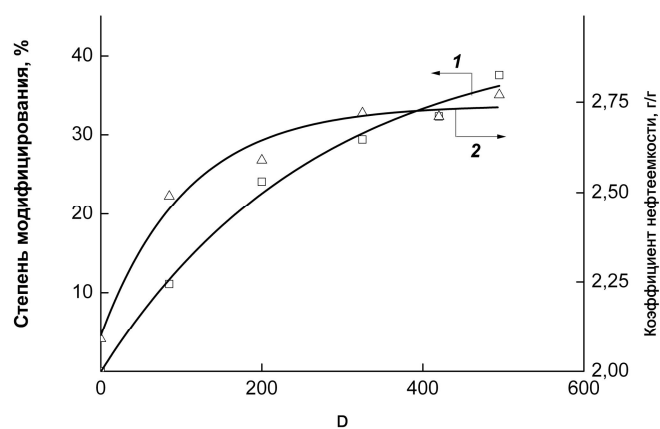


Рис. 7. Зависимость степени модифицирования (1) и коэффициента нефтеемкости (2) торфа от мощности СВЧ излучения. Время модифицирования – 60 мин

Из данных рис. 7 видно, что эти зависимости (степени модифицирования и коэффициента нефтеемкости) достаточно хорошо коррелируют между собой. Однако способность торфа сорбировать нефтепродукты увеличивается быстрее, чем происходит термодеструкция содержащихся в торфе органических соединений, что вероятно связано с особенностями формирования пористой структуры в процессе модифицирования.

### **Заключение**

В результате оптимизации условий и параметров термодеструкции торфа под действием микроволнового излучения получен новый гидрофобный сорбент.

Разработанный сорбент на основе модифицированного торфа может быть использован для очистки водных сред от нефтепродуктов.

*Работа выполнена в рамках Государственного контракта № 16.515.11.5009 с Министерством образования и науки РФ.*

### **Список литературы**

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды: Введение в экологическую химию. М.: Мир, 1997. 232 с.
2. Каменщиков Ф.А., Богомольный Е.И. Нефтяные сорбенты. М.-Ижевск. Москва-Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2005. 268 с.
3. Дубинин М.М. Физико-химические основы сорбционной техники. М.-Л.: Государственное химико-техническое издательство, 1932 г. 385 с.
4. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. 168 с.
5. Когановский А.М., Левченко Т.М., Рода И.Г., Марутовский Р.М. Адсорбционная технология очистки сточных вод. Киев: Техника, 1981. 175 с.
6. Артемов А.В., Пинкин А.В. // Вода: химия и экология. 2008. № 1. С. 18.
7. Сироткина Е.Е., Новоселова Л.Ю. // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. № 13. С. 359.
8. Бузаева М.В., Калюкова Е.Н., Климов Е.С. // Жур. приклад. химии. 2010. Т. 83. № 10. С. 1743.
9. Алферов В.В. Физико-химическое исследование закономерностей процесса пиролиза торфа в присутствии природных и искусственных алюмосиликатных материалов: Автореф. дисс. ... канд. хим. наук. Тверь: Тверской государственный университет, 2007. 16 с.
10. Глазков О.В., Глазкова Е.А. Адсорбция нефтепродуктов из водных эмульсий на многослойном адсорбенте. М.: Нефтехимия, 2001. Ч. 1. № 1. С. 65-67.
11. Колышкин Д.А., Михайлова К.К. Активные угли. Свойства и методы испытаний. Справочник. Л.: Химия, 1972. 56 с.
12. ГОСТ 16187-70. Сорбенты. Методы определения фракционного состава. М.: Комитет стандартов, мер и измерительных приборов при Совете Министров СССР, 1970. 4 с.
13. ГОСТ 4453-74. Уголь активный осветляющий древесный порошкообразный. М.: Изд. стандартов, 1993. 22 с.
14. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый. М.: ИПК Изд. стандартов, 1974. 8 с.



15. Балыкин В.П., Ефремова О.А., Булатов А.В. // Вестник Челябинского государственного университета. Серия 4. Химия. № 1 (3) 2004. с. 46-54.

16. Химическая энциклопедия в 5 т. / Под ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2. С. 251-252.

17. Лидин Р.А., Молочко В.А., Андреева Л.Л. Химические свойства неорганических веществ. М.: Химия, 2000. 480 с.

---

**Баннова Екатерина Александровна** – Начальник аналитической лаборатории, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Китаева Наталья Константиновна** – доцент, к.х.н., Заместитель директора по НИОКР, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Мерков Сергей Михайлович** – начальник аналитической лаборатории, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Мучкина Марина Валерьевна** – инженер экологической лаборатории, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Залозная Екатерина Павловна** – инженер аналитической лаборатории, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Мартынов Петр Никифорович** – профессор, д.т.н., Научный руководитель, ООО «Обнинский Центр Науки и Технологий», Обнинск

**Bannova Ekaterina A.** – Head of laboratory of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk, e-mail: [bannovaea@mail.ru](mailto:bannovaea@mail.ru)

**Kitaeva Natalia K.** – Candidate of chemistry science, associate professor, Deputy R&D Director of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk

**Merkov Sergey M.** – Head of laboratory of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk

**Muchkina Marina V.** – Engineer of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk

**Zaloznaya Ekaterina P.** – Engineer of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk

**Martynov Petr N.** – Doctor of techniques science, associate professor, Head of Research of Obninsk Centre of Science and Technology, Obninsk