

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ПРОЦЕССОВ АКТИВАЦИИ И МОДИФИЦИРОВАНИЯ ТОРФА В ТЕХНОЛОГИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Томский государственный архитектурно-строительный университет

Огромные запасы торфа в Сибири и Томской области, богатство и многообразие его вещественного состава, полифункциональность свойств и разнотипность структурных мотивов на макро-, мезо-, микро-, нано- и электронном уровнях позволяют рассматривать торфяные месторождения как бесценный источник сырья для производства новых строительных материалов с заданными свойствами. Согласно принятой классификации [1], торфы по условиям генезиса делят на три типа: низинный, переходный и верховой. Низинный торф отлагается в условиях богатого минерального питания и связан с высоким уровнем грунтовых вод. Он характеризуется повышенной зольностью ( $>10\%$ ), его кислотность близка к нейтральной ( $\text{pH} = 6.5\text{--}7.0$ ) и имеет значительную степень разложения. Переходный торф характеризуется средней зольностью ( $5\text{--}10\%$ ) и слабокислой реакцией ( $\text{pH}=4.5\text{--}5.5$ ). Верховой торф формируется в условиях бедного минерального питания с низкой зольностью (до  $5\%$ ) и с кислой средой ( $\text{pH}=3.2\text{--}4.2$ ).

Все три вида торфа отличаются различным содержанием битумных веществ, водорастворимых веществ, легкогидролизующихся, редуцирующих, трудногидролизующихся, гуминовых кислот.

В настоящее время разработаны физико-химические способы экстракции из торфа гидрофобных, гидрофильных и амфотерных комплексов, связующих и поверхностно-активных соединений [2]. Целесообразность выделения тех или иных веществ из торфа определяется направлением их использования в технологии получения материалов различного технического назначения. Например, гидрофобные компоненты торфа (битумы) нашли широкое применение в литье, пропитке бумаги, кожи, дерева и др. [3]. Использование их в строительных материалах изучено пока недостаточно.

Очевидно, что направленный выбор типа торфа, способов его активации и модификации определяется технологическими особенностями синтеза материалов и их влиянием на эксплуатационные свойства изделий на их основе [4].

В настоящей работе рассмотрены некоторые физико-химические аспекты механических, химических и механохимических способов диспергирования торфов. В самом общем случае направленно влиять на процессы структурообразования можно, варьируя уровни, виды и объекты внешнего воздействия,

и способы обработки исходных компонентов формовочных смесей или готовых изделий (рис. 1).

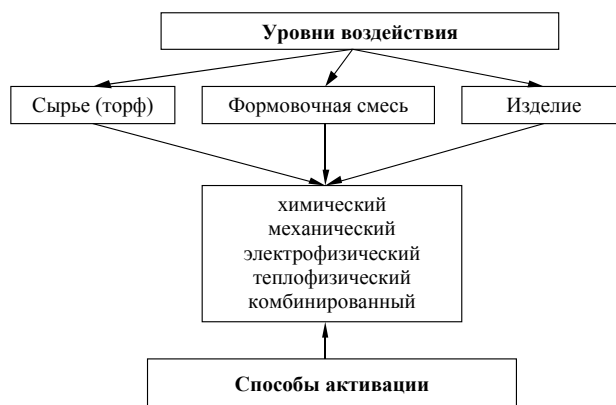


Рис. 1. Способы активации в технологии производства строительных материалов на основе торфа

Целью настоящей работы является изучение и оценка эффективности различных методов активации торфосодержащих смесей как технологического этапа подготовки сырья при получении строительных материалов различного технического назначения.

Предварительный анализ литературных данных в этой области исследований показал, что наиболее значимые результаты могут быть достигнуты путем химических и механохимических способов активации исходного сырья.

Химическое модифицирование осуществляли на верховом торфе, имеющем наименьшую степень разложения и, как следствие, наибольшую насыщенность функциональными группами. Навеску торфа массой  $0.500\text{ г}$  обрабатывали водными растворами хлоридов металлов ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) в статических условиях при интенсивном встряхивании в течение  $7\text{--}10$  дней. Для предотвращения гидролиза обработку торфяного образца солями железа проводили при  $\text{pH}=1.8$ . Контроль за содержанием ионов  $\text{Me}^{n+}$  в равновесном растворе осуществляли комплексометрически [5]. По разности между исходной и равновесной концентрациями определяли содержание  $\text{Me}^{n+}$  в навеске торфа. Степень водопоглощения определяли методом центрифугирования [6]. Равновесные показатели процесса модификации торфа химическими добавками приведены в таблице 1.

Таблица 1

Зависимость коэффициентов водопоглощения ( $W$ ) и емкости ( $E_{Me}$ ) верхового торфа от концентрации модифицирующего иона

Ион	$Ca^{2+}$	$Mg^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Zn^{2+}$	$Cu^{2+}$	$Fe^{3+}$
Концентрация ионов 0.05 н						
$W, \%$	$38.3 \pm 0.5$	$36.1 \pm 0.7$	$40.3 \pm 0.8$	$39.7 \pm 0.3$	$38.5 \pm 0.6$	$24.0 \pm 0.5$
$E, \text{ммоль/г}$	$0.12 \pm 0.03$	$0.35 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.02$	$0.2 \pm 0.03$	$1.6 \pm 0.04$	$0.35 \pm 0.01$
Концентрация ионов 0.10 н						
$W, \%$	$37.6 \pm 0.7$	$36.4 \pm 0.8$	$40.6 \pm 0.5$	$43.6 \pm 0.8$	$42.4 \pm 0.7$	$34.1 \pm 0.6$
$E, \text{ммоль/г}$	$0.39 \pm 0.03$	$0.30 \pm 0.02$	$0.10 \pm 0.03$	$0.10 \pm 0.02$	$5.00 \pm 0.2$	$4.01 \pm 0.22$
Концентрация ионов 0.5 н						
$W, \%$	$42.8 \pm 0.6$	$40.5 \pm 0.5$	$43.0 \pm 0.4$	$43.8 \pm 0.9$	$45.8 \pm 0.2$	$48.4 \pm 0.7$
$E, \text{ммоль/г}$	$2.04 \pm 0.05$	$0.71 \pm 0.03$	$2.00 \pm 0.05$	$0.10 \pm 0.02$	$4.8 \pm 0.09$	$8.53 \pm 0.22$
Концентрация ионов 1.0 н						
$W, \%$	$43.7 \pm 0.8$	$42.3 \pm 0.2$	$44.4 \pm 0.4$	$48.2 \pm 0.4$	$51.4 \pm 0.8$	$36.4 \pm 0.7$
$E, \text{ммоль/г}$	$1.67 \pm 0.06$	$3.81 \pm 0.08$	$4.27 \pm 0.09$	$4.90 \pm 0.10$	$4.6 \pm 0.09$	$3.50 \pm 0.09$

Представленные в таблице данные показывают рост водопоглощения торфа с увеличением концентрации ионов  $Me^{n+}$ . Причем в зависимости от природы ионов способность торфа поглощать воду изменяется в последовательности  $Mg < Ca < Sr$ ;  $Fe < Cu < Zn$ . Из представленных результатов также видно, что существенное изменение величины водопоглощения наблюдается для ионов  $Fe^{3+}$ , которые понижают способность торфа поглощать воду до 24 % масс. ( $W_{исх.} - 67$  % масс.) при концентрации раствора 0.05 н и делают структуру торфа более гидрофобной. При этом практически при любых концентрациях  $Fe^{3+}$  торфосодержащая композиция имеет наименьшее значение водопоглощения по сравнению с образцами, модифицированными ионами других металлов.

Полученные экспериментальные данные можно связать с ионными радиусами исследуемых ионов. Из сопоставления литературных данных с экспериментально полученными можно сделать следующий вывод: чем меньше ионный радиус, тем меньше водопоглощение торфа, модифицированного химическими добавками. Это, по-видимому, связано с тем, что исследуемый торф уже в исходном состоянии имеет в своем составе сформированные ассоциаты комплексов полярных активных групп и ионов  $Me^{n+}$  с участием молекул воды. Наличие в фазе торфа макро- ( $Ca, Mg, Al, Fe, Si$ ) и микрокомпонентов ( $Cu, Zn, Ti, Mn, Ni$ ) подтверждено нами методами атомно-эмиссионного спектрального анализа. Кроме того, небольшая влажность исходного торфа (42.0 %) также указывает на высокую степень сшитости полимерных образований и макромолекулярных цепей в исходном торфе. Это препятствует проникновению в капиллярно-пористую матрицу гидратированных ионов металлов. Поэтому последние должны либо уменьшать размеры своей «гидратной шубы» и диффундировать в глубь сорбента, либо взаимодействовать с водно-дисперсной фазой таким образом, чтобы образовывать энергетически более выгодную структуру. Так как энергия гидратации исследуемых ионов намно-

го больше связи энтропийно и механически связанной воды в торфе, то формирование новой надмолекулярной структуры, на наш взгляд, идет с учетом модифицирующего иона и слабосвязанной воды [7]. Подтверждением этого факта служат экспериментальные данные по изменению водопоглощения торфа, что особенно характерно для иона  $Fe^{3+}$  ( $C=0.05$  н). Данный состав обеспечивает наиболее высокое значение водопоглощения из всех исследуемых составов, а композиционный материал, полученный с использованием торфа и добавки соли железа, становится гидрофобным по причине предельной водоудерживающей способности торфа. При этом формированию гидрофобных свойств торфа способствуют не только правильный выбор добавки, но и оптимальные условия модификации, в частности pH среды, концентрация раствора и температура. Известно [8], что при достижении pH до 6.5–7 наблюдается снижение концентрации всех катионных форм  $[Fe_x(OH)_y]^{(3x-y)+}$  и соответственно уменьшение степени осаждения  $[Fe(III)]_{общ}$  до минимально предельной величины. Осаждение  $Fe(OH)_3$  начинается с pH = 1.63, а осаждение  $Fe(OH)_2$  с pH = 6.6 в пересчете на однополярные растворы солей. Переходы  $Me^{n+} \rightarrow Me^{(n+1)+}$ , например  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$ , играют существенную роль в процессах модифицирования торфа, и такие переходы зафиксированы нами методом ЭПР-спектра [9]. Эта особенность адсорбции ионов железа на торфе использована нами как способ снижения водопотребности цементных растворов и придания им гидрофобных свойств, а также повышения прочности структур при твердении цементных систем. Степень гидрофобизации поверхности растет по мере увеличения степени гидратации и связывания воды, адсорбированной на гетерополиядерных центрах торфа.

Весьма эффективным способом для улучшения физико-механических свойств торфа является механохимическая активация. В качестве химического реагента могут выступать не только химические добавки, но и вода, водные и невод-

ные растворы как среда, в которой происходит диспергирование. Процессы диспергирования широко используются в различных технологиях производства строительных материалов. В настоящее время разработаны технологические приемы переработки твердых тел измельчением в различных средах, при повышенных и пониженных давлениях, в вакууме и др. [8]. В зависимости от химической природы твердого тела можно реализовать совместное диспергирование твердого тела с веществами, понижающими поверхностное натяжение на границе раздела фаз и способствующими повышению его реакционной способности. Последнее означает, что процессы

диспергирования носят активационный характер. Направленность и глубина структурных преобразований при диспергировании зависят от вида и интенсивности внешнего воздействия [10].

Механическое измельчение низинного торфа осуществляли в шаровой мельнице, атриторной и в планетарно-центробежной. Измельчение торфа производили мокрым способом (механохимическая активация) – содержание воды в суспензии составляло 280 % и в высушенном состоянии (механоактивация). Рабочие параметры и технологические режимы отражены в работе [11]. Результаты исследований для оптимальных режимов измельчения представлены в табл. 2.

Таблица 2

*Сравнительные результаты по изменению группового состава активированного низинного торфа*

Вид мельницы	Условия диспергирования		Битумы  Выход, в пересчете на органическое вещество, %	Углеводный комплекс, в пересчете на органическое вещество, %				Гуминовые вещества, в пересчете на органическое вещество, %	
	Продолжи- тельность, мин.	Влажность, %		ВВ		РВ		ГВ	ГК
				Выход	РВ воды	ЛГ	ТГ		
—	—	12.2	3.1	1.1	0.17	14	7.7	28.1	33.0
Шаровая	120	280	—	0.4	0.10	15	2.0	13.5	20.5
Аттрикторная	120	280	—	0.6	0.13	17	4.2	17.7	25.2
Планетарная	120	280	1.3	0.8	0.15	11	5.7	19.8	27.3
Шаровая	120	12.2	1.1	0.1	0.10	14	4.4	9.5	22.3
Аттрикторная	120	12.2	1.1	0.2	0.11	19	6.2	11.5	27.4
Планетарная	120	12.2	0.9	0.4	0.12	20	5.9	13.9	28.5

*Примечание:* ВВ – водорастворимые вещества, ЛГ – легкогидролизуемая фракция, РВ – редуцирующие вещества, ТГ – трудногидролизуемая фракция, ГВ – гуминовые вещества, ГК – гуминовые кислоты

Данные анализа результатов показывают эффективность механохимической активации во всех помольных агрегатах. Интенсивная механохимическая обработка торфа повышает эффективность экстрагирования водорастворимых компонентов на 27–63 % в зависимости от типа мельницы за счет увеличения выхода полифенольных и полисахаридных соединений. Выход гуминовых кислот в результате механохимической обработки увеличился на 28–87 %. Механохимические превращения гуминовых кислот характеризуются разрывом химических связей: С–О различного типа, С–С. Повышение количества гидрофильных фрагментов при механохимической активации торфов является причиной увеличения растворимости гуминовых препаратов из торфа. За счет разрыва С–О гликозидных связей в макромолекулах гуминовых веществ происходит увеличение выхода полисахаридов. Главным результатом механохимических превращений полисахаридов торфа являются разрыв гликозидных связей и уменьшение их молекулярной массы, главным образом, очевидно, за счет образования олигосахаридных фракций. Механодеструкция целлюлозных молекул увеличивает их растворимость

и сопровождается ростом количества редуцирующих веществ в составе легкогидролизуемой фракции. При механическом воздействии в течение 2 ч. содержание водорастворимых веществ в составе торфа увеличивается в 1.5–3.5 раза. Длительное механическое воздействие снижает выход битума с 3.3 до 0.9 % и приводит к существенному увеличению выхода гуминовых кислот. Выход ГВ возрастает в зависимости от продолжительности воздействия на 19–69 %, что, по-видимому, связано с полимеризацией и окислением в период диспергирования. Сверхтонкий помол в планетарно-центробежной мельнице приводит к увеличению выхода гуминовых кислот до 95 %. Причем при размоле влажных образцов значительно увеличивается выход ГВ, при размоле сухих – ГК. При обработке торфа в планетарно-центробежной мельнице происходят значительные изменения молекулярно-массового распределения ГК, которые во многом зависят от влажности обрабатываемого торфа.

При размоле влажного торфа в составе ГК увеличивается доля низкомолекулярных фракций, а при размоле сухого – их доля снижается и возрастает структурная однородность ГК. Это, видимо,

связано с тем, что образующиеся в результате разрыва химических связей при механическом воздействии радикалы взаимодействуют во влажном торфе с водой, что приводит к уменьшению длины молекулярной цепи и накоплению гидроксилсодержащих веществ.

При размоле сухого торфа появляется возможность развития рекомбинационных процессов, приводящих к увеличению длины цепи молекул. Кроме того, свободный доступ кислорода к поверхности размалываемого материала способствует развитию и протеканию ассоциативных процессов.

Использование предварительной механической активации предполагает различные варианты ее осуществления: «сухое» диспергирование, диспергирование в жидкой среде и их сочетание. Это позволяет достигать максимальной эффективности в технологии строительных материалов. Эффективность данного способа показана на примере предварительного введения в верховой торф 30 % раствора карбамида с последующей термообработкой при 105 °С в течение двух часов. Это приводит к существенным изменениям физико-химических свойств торфяной композиции при ее механической активации. А именно смесь пластифицируется, образцы, полученные горячим прессованием, приобретают прочность на сжатие до 60 МПа, водопоглощение снижается на 25–30 %. Как показывают ИК-спектроскопические исследования, механохимическая активация приводит к интенсивному взаимодействию карбамида с гидроксидными, карбонильными функциональными группами торфа и полисахаридами. Следует отметить, что наибольшие эффекты достигаются при использовании верхового торфа как наиболее насыщенного органическими компонентами и способного образовывать разнообразные химические связи с вводимыми модификаторами.

В проводимых исследованиях изучалось влияние выделенных фракций торфов, полученных механохимическим способом, на процесс электровосстановления кислорода с целью оценки их реакционной способности. Органические соединения торфов, представляющие собой полисопряженные системы с широким спектром функциональных групп, которые должны характеризоваться высокой реакционной способностью. При введении их в модельную систему последние играют роль инициаторов реакции и изменяют скорость процесса электровосстановления кислорода. Антиоксидантные свойства характерны для водорастворимых компонентов: полисахаридов и полифенолов, а каталитические – гуминовых кислот. Высокую анти-

оксидантную активность проявляют препараты полисахаридных фракций верхового торфа, обработанного с целловиридином.

Наряду с изменением компонентного состава в процессе механохимической активации изменяется количество физико-химически связанной воды в торфе (таблица 3).

Таблица 3

*Изменение содержания физико-химически связанной воды в торфе, активированном в планетарной мельнице*

Ускорение частиц под действием центробежной силы, м/с <sup>2</sup>	Относительная влажность воздуха, φ	Содержание связанной воды, U кг/кг
20	0.944	0.910
40	0.944	0.754
60	0.944	0.700
20	0.845	0.288
40	0.845	0.276
60	0.845	0.274

С повышением интенсивности обработки содержание поровой воды снижается. Причем чем выше относительная влажность воздуха (φ), тем значительнее эти изменения. При более высоких значениях влажности воздуха ощутимо прослеживается эффект гидрофобизации в результате механической деструкции компонентов торфа. За счет механодеструкции, сопровождающейся локальным и общим разогревом, происходит процесс осмоления органического вещества.

Таким образом, проведенные исследования показали, что наибольший эффект достигается комбинированием механохимического воздействия на торф, включающий разделение стадии химического модифицирования торфа и механической активации композиции. В частности, модифицирование торфа раствором карбамида с последующей термообработкой смеси и последующим тонким измельчением в атриторной мельнице приводит к повышению водостойкости, гидрофобности и термостойкости композиции. Выявлено, что химическое модифицирование солями неорганических солей наиболее эффективно для верхового типа торфов. Из выбранного ряда модифицирующих добавок на процессы структурообразования существенное влияние оказывает водный раствор соли железа в концентрации 0.05 н. Показано, что выбор способа активации торфа зависит от типа торфа и его вещественного состава и является важнейшим технологическим переделом при получении на его основе различных строительных материалов с заданными свойствами.

*Поступила в редакцию 19.03.2008*

## Литература

1. Абрамец А.М., Лиштва И.И., Чураев Н.В. Массоперенос в природных дисперсных системах. Минск, 1992. 288 с.
2. Афанасьев А.Е., Чураев Н.В. Оптимизация сушки и структурообразования в технологии торфяного производства. М., 280 с.
3. Бабенко С.А., Семакина О.И., Худинова Н.В., Бокуцева К.П. Природные органические вещества. Томск, 2007. 263 с.
4. Касицкая Л.В., Саркисов Ю.С., Горленко Н.П., Копаница Н.О., Кудяков А.И. Торфяные ресурсы Томской области и их использование в строительстве. Томск, 2008. 232 с.
5. Лиштва И.И., Ивашкевич Л.С., Абрамец А.М. Исследование миграции ионов и воды при структурообразовании вязкопластичных торфяных систем // Изв. АН БССР. Сер. хим. наук. 1983. Вып. 3. С. 29–32.
6. Лыч А.М. Гидрофильность торфа. Минск, 1991. 255 с.
7. Лиштва И.И., Базин Е.Т. и др. Практикум по физике и химии торфа. Ч. 1. Калинин, 1971. 187 с.
8. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. М., 1985. 620 с.
9. Рогач Л.М. Исследование гидрофильных свойств торфа // Комплексная переработка и использование торфа. Сб. статей. Л., 1974. 120 с.
10. Ломовский О.И., Белых В.Д. Механохимическая экстракция водорастворимых компонентов из растительного липидсодержащего сырья // Периодический сборник научных трудов «Обработка дисперсных материалов и сред». Одесса, 2000. № 10. С. 71–75.
11. Иванов А.А. Химические и структурные превращения органических компонентов торфов после механоактивации: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Томск, 2005. 23 с.

УДК 577.74

*П. Биеньковски\*, А. Титлянова\*\*, Э. Диттвалд\*, С. Шибарева\*\**

## ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ФИТОМАССЫ СФАГНОВЫХ МХОВ В ПРОЦЕССЕ ТОРФООБРАЗОВАНИЯ

\*Центр экологических исследований ПАН, г. Варшава (Польша)

\*\*Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, г. Новосибирск

### Введение

В процессе торфообразования происходит изменение химического состава мертвых растений, доминирующих в растительном покрове болот. Элементный состав торфа будет определяться химическим составом растений-доминантов и условиями их разложения. Для оценки влияния химического состава исходного материала и экологических условий на химический состав сфагновых торфов необходимо изучить разложение различных видов *Sphagnum* в одних и тех же условиях и одних и тех же видов в разных климатических и экологических условиях. Целью данной работы было рассмотреть и оценить изменения химического состава фитомассы, происходящие в процессе торфообразования в болотах умеренного и субарктического климата.

### Образование сфагновых торфов

Основными образователями торфа наряду с васкулярными растениями служат гипновые и сфагновые мхи. Мхи в отличие от высших растений не имеют корневой системы. Поселяясь на сильноувлажненном субстрате или в воде, они всасывают питательные элементы всей поверхностью живого тела. В тканях стебля и листа сфагновых мхов имеется множество водоносных клеток, которые проводят через ткани растения большое количество

воды и, поглощая элементы питания, способствуют сохранению низких концентраций последних в воде [1].

Внутренняя ткань стебля сфагновых мхов состоит из тонкостенных клеток, проводящих водные растворы к ветвям и листьям. Сердцевина стебля одета слоем ткани, построенной из удлиненных клеток с утолщенными оболочками. Эта ткань составляет центральный цилиндр и придает стеблю механическую прочность. Наружный эпидермальный слой ткани состоит из крупных тонкостенных пористых клеток, которые защищают стебель от механических повреждений и высыхания.

За нулевую поверхность, от которой идет отсчет слоев фитомассы вниз, принимается уровень головок мха. Началом процесса торфообразования можно условно считать весенний активный рост верхушек стеблей, занимающих два верхних сантиметра. В течение летнего сезона стебель растет и образует прирост текущего года. Длина прироста данного года около 5 см, или 7 см с включением головки. Ниже зоны прироста текущего года в пределах 7–12 см локализована живая фитомасса стебля, образовавшаяся в предыдущем году. Через два–три года участки прироста прошлых лет отмирают. Однако отмершая фитомасса по-прежнему связана длительное время с живой частью.