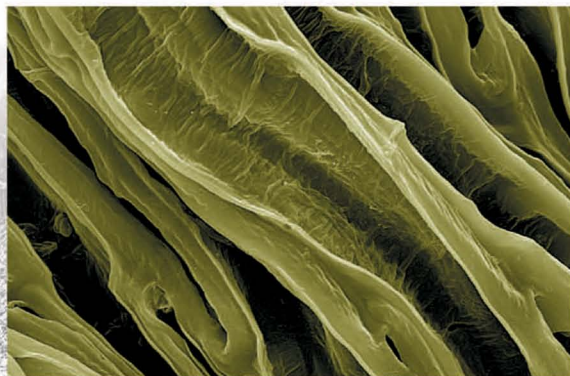




А. П. Гаврильчик
Т. Я. Кашинская

ТРАНСФОРМАЦИЯ СВОЙСТВ ТОРФА *ПРИ АНТРОПОГЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ*



УДК 552.577.08:552.1

Гаврильчик, А. П. Трансформация свойств торфа при антропогенном воздействии / А. П. Гаврильчик, Т. Я. Кашинская; под ред. И. И. Лиштвана. – Минск : Беларус. навука, 2013. – 305 с. – ISBN 978-985-08-1534-7.

Обобщены результаты многолетних исследований изменений физико-технических свойств и химического состава торфа на всех стадиях технологического процесса добычи торфа. Представлены данные о количественных и качественных изменениях компонентного состава (углеводов, гуминовых веществ, битумов) различных видов торфа в условиях антропогенно нарушенной торфяной залежи в результате осушения, в процессе влагоудаления при сушке, а также хранении добытого торфа. Систематизированы основные закономерности химических превращений компонентного состава торфа, инициированных механическим воздействием. Показана возможность использования механохимической активации для интенсификации процессов переработки торфа и биомассы. Описаны разработанные способы направленного модифицирования торфа с получением на его основе препаратов различного назначения.

Предназначена для научных и инженерно-технических работников, занимающихся проблемами изучения и практического применения природных сырьевых ресурсов. Может быть полезна преподавателям и студентам.

Табл. 104. Ил. 67. Библиогр.: 185 назв.

Научный редактор

академик И. И. Лиштван

Рецензенты:

доктор технических наук, профессор М. А. Гатих,
доктор технических наук, профессор Г. В. Наумова

ISBN 978-985-08-1534-7

© Гаврильчик А. П., Кашинская Т. Я., 2013
© Оформление. РУП «Издательский дом
«Беларуская навука», 2013

ПРЕДИСЛОВИЕ

Известно, что торф в естественных условиях залегания является довольно стабильной горной органометной породой. Химический состав его органического и минерального вещества и физико-технические свойства сформировались условиями генезиса и определены ботанической характеристикой растений-торфообразователей. Освоение торфяных месторождений приводит к нарушению установившегося водно-воздушного режима в торфяной залежи, изменению ее физического состояния и, как следствие, активизации биохимических процессов превращения компонентов органического вещества торфа. Интенсивность и глубина превращений отдельных компонентов зависят от их устойчивости к биохимическим и химическим процессам и от видов техногенных воздействий, способствующих им. Поэтому для рационального использования торфа необходимо знать и учитывать возможные последствия используемых технологий добычи и последующей подготовки на качество торфяного сырья для конкретных направлений его использования. При этом, изменяя параметры и виды техногенных воздействий, управляя ими, можно регулировать и направленно улучшать качественные характеристики получаемого сырья.

Для обоснования и разработки технологических приемов направленного изменения качественных характеристик торфяного сырья надо знать, как используемые виды техногенного воздействия (осушение залежи, условия экскавации, влагоудаление, механодеструкция, уборка и хранение) влияют на химический состав и физико-технические свойства торфа.

Этим вопросам и посвящена настоящая монография.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ТОРФА И ПРОДУКТОВ ЕГО ПЕРЕРАБОТКИ ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ

Для развития современных химических производств особое значение приобретает разработка принципиально новых и экологически безопасных способов воздействия на вещество, таких, например, как методы механохимии. Методы механических воздействий – высокоэффективные, технологичные и экологически чистые процессы – отнесены к приоритетным направлениям развития химической науки [97]. В связи с этим в последнее время интенсивно исследуются механохимические процессы, связанные с деструкцией, активацией химических реакций, синтезом и другими видами превращений, инициируемых механическим диспергированием, вальцеванием, трением, ударными волнами, сверхвысокими давлениями, ультразвуковым облучением и прочими разновидностями механических нагрузений.

Интерес к механическим методам ускорения химических реакций начал проявляться еще в конце XIX в. Несмотря на то что приоритет в историческом плане принадлежит механохимии минеральных соединений, научная оценка значимости механохимических явлений, обоснование и установление их специфики сделаны для высокомолекулярных веществ. После того как Ванетигом в 1927 г. было показано, что при помолке целлюлозы происходит механодеструкция молекул целлюлозы, приводящая к уменьшению длины молекулярной цепи, началось бурное развитие механохимии как области исследования химических явлений и процессов, возникающих при всякого рода механических воздействиях на вещество [19].

С помощью метода механоактивации могут быть решены самые разнообразные задачи: повышение реакционной способности

твердых тел, изменение структуры, ускорение твердофазных реакций [9].

Механохимические процессы различаются по источнику сил, инициирующих эти процессы, природе исходных объектов, механизму инициирования, направленности превращений веществ и конечным продуктом превращений.

Наиболее распространенными механическими воздействиями являются:

1) перетираание, вальцевание, экструзия и другие низкочастотные механические воздействия с приложением преимущественно сдвиговых усилий;

2) дробление, тонкое измельчение и другие виды механического удара при диспергировании, характеризующиеся применением сравнительно высокочастотных механических воздействий.

С физической точки зрения при механоактивации твердого тела происходит его диспергирование, приводящее к увеличению удельной поверхности, раскрытию недоступных пор. С химической точки зрения основной результирующий момент этого многофакторного процесса можно описать как деформацию вещества, приводящую к изменению межатомных и межмолекулярных связей, сопровождающуюся их ослаблением и в предельном случае вызывающую механический разрыв химических связей и образование активных радикалов. По направлениям превращений и конечным результатам механические процессы могут быть подразделены следующим образом:

1) механодеструкция: линейная, сопровождающаяся образованием линейных продуктов, снижением молекулярного веса и полидисперсности, и разветвленная, сопровождающаяся межцепным обменом с образованием разветвленных и сшитых фрагментов;

2) механосинтез с образованием полимеров и сополимеров, начиная с димеров и олигомеров и кончая высокомолекулярными соединениями;

3) механоактивация химических процессов разложения, замещения, присоединения, которые отличаются от механодеструкции и механосинтеза тем, что механические силы не инициируют

процесс, а только снижают энергию активации в соответствии с затратами механической энергии. При этом различается параллельная механоактивация при действии механических сил на компоненты реакции и последовательная, или постактивная, когда эффект механической обработки проявляется при последующем взаимодействии с химическим реагентом;

4) механохимическое течение – течение пространственно-структурных полимерных систем под действием механических сил, сопровождающееся сопряженным процессом разрыва и образованием новых химических связей, что позволяет формировать новые трехмерные системы.

Многовариантность механохимических превращений делает сложной задачу определения механизма и направления преобразования даже индивидуальных химических веществ и во много раз усложняется, когда в качестве объекта механического воздействия выступает торф, который с физико-химической точки зрения относится к классу сложных полидисперсных полукolloидно-высокомолекулярных систем и имеет в своем составе большое количество веществ с предположительным химическим строением. К тому же различный исходный материал (растения-торфообразователи) и широкий диапазон изменения условий торфообразования определяют многообразие свойств торфа.

В 80-е годы XX в. в основном в двух научных центрах – Институте горючих ископаемых, г. Москва и Институте нефти и углехимического синтеза при Иркутском университете – начинают активно проводить работы по интенсификации процессов переработки твердых топлив с помощью механического диспергирования. Если в первых работах увеличение выхода экстрактов с увеличением дисперсности угля связывали с ростом при этом величины доступных для реагентов поверхностей, то применение механизмов интенсивного помола, как то: вибромельница, гидродинамический роторно-пульсационный аппарат, шаровая мельница и т. д., позволило прийти к заключению, что механическое воздействие приводит к химическим преобразованиям органического вещества угля [49, 51, 80, 132, 167].

Энергия механического воздействия идет на увеличение межатомных расстояний, ослабление связей в заместителях, в боко-

вых группах. Вследствие неравномерного распределения внутренних напряжений или локализации энергии удара на отдельных участках цепи возникают критические напряжения и происходит разрыв химических связей, что приводит к образованию активных частиц (свободных радикалов, ионов и ион-радикалов), которые могут инициировать различные химические процессы: полимеризацию, сополимеризацию, структурирование. При этом происходит разрыв углерод-кислородных, углерод-углеродных связей с образованием неопределенных двойных связей, переалкилированием ароматических ядер, образованием летучих веществ и растворимых продуктов, что сопровождается изменением содержания различных атомных группировок (спиртовые и фенольные гидроокисильные группы, винильные, хиноидные, СН-ароматические).

Регулируя интенсивность, продолжительность и среду измельчения, можно в несколько раз увеличить выход хлороформовых, гексановых, щелочных экстрактов из угля, интенсифицировать процессы оживления, изменять состав получаемых при этом жидких продуктов. Развитая удельная поверхность тонко измельченного бурого угля и ее химическая активность обуславливают усиление связующих свойств. Тонко измельченный бурый уголь используется для брикетирования слабобрикетуемых углей. Антрацит, не брикетирующийся без связующего, при добавке свежетонкопомолотого бурого угля брикетируется [96, 133–135].

Величина и направленность процессов преобразования органического вещества твердых горючих ископаемых во многом определяются его составом. Одно и то же механическое воздействие на разные виды бурых углей и каменные угли разных стадий метаморфизма вызывает различные последствия.

Имеющиеся данные позволяют ожидать при исследовании механизма химических превращений компонентов торфа при механическом воздействии получения фундаментальных знаний о структуре торфа, степени устойчивости его компонентов к техногенному воздействию, квалифицированного использования богатых возможностей практического использования торфа.

1.1. Изменение химического состава торфа при влагоудалении

Оценка явлений, происходящих при механическом воздействии на торф в различных механизмах, предполагает проведение химических исследований. Постановка экспериментов при этом требует особенно тщательного подхода к методическим вопросам. Для достоверности результатов химических анализов исследуемых образцов торфа после механических воздействий необходимо очень внимательно следить за процедурой их подготовки. В частности, не только использовать образцы одинаковой влажности, но и в одинаковых условиях производить влагоудаление, т. е. обезвоживание.

С целью выяснения влияния условий влагоудаления на результаты определения компонентного состава торфа и уточнения методики оценки химического состава были изучены наблюдаемые при этом изменения количественного и качественного состава углеводного комплекса торфа.

В качестве объектов исследования использовались образцы торфа магелланикум ($R = 15\%$, ботанический состав: мхи – 95%, пушица – 5%; $A^c = 2,5\%$, $W_{исх} = 77,5\%$) и пушицевый ($R = 35\%$, ботанический состав: мхи – 10%, пушица – 85%; кора сосны – 5%, $A^c = 1,9\%$, $W_{исх} = 75,6\%$), отобранные из залежи. Обезвоживание производили таким образом: сушка в вакуумном эксикаторе над осушителем P_2O_5 , конвективная сушка на воздухе, сушка под лампой накаливания мощностью 500 Вт (радиационно-конвективная) и сушка в лабораторном термостате при температурах 40, 60, 80 °С до различных влагосодержаний. В образцах определялась влажность, содержание веществ углеводного характера (легкогидролизуемых и трудногидролизуемых соединений и редуцирующих веществ в их составе).

Легкогидролизуемые соединения (ЛГ) выделялись методом ступенчатого гидролиза 2%-ным раствором соляной кислоты при соотношении торф: раствор – 1:25, продолжительность обработки 2 раза по 2,5 ч. Для определения трудногидролизуемых соединений (ТГ) гидролиз осуществляли 72%-ной серной кис-

лотой. Редуцирующие вещества (РВ) определяли эбулиостатическим методом [32].

Проведен термический анализ образцов на дериватографе Q-1500 в керамическом тигле в атмосфере азота. Навеска – 0,47–0,39 г, скорость повышения температуры – 9 °С/мин, чувствительность записи по ДТА – 250, ДТГ – 500, ТГ – 500.

В табл. 1.1 представлены результаты исследования изменений в составе углеводного комплекса магелланикум-торфа при различных способах обезвоживания. Полученные данные свидетельствуют, что в процессе обезвоживания происходят изменения как суммарного выхода гидролизуемых веществ, так и соотношения легко- и трудногидролизуемых соединений в его составе.

Самым мягким способом обезвоживания является сушка в вакууме над осушителем. При обезвоживании методом конвективной, термостатной и радиационно-конвективной сушки возрастает количество легкогидролизуемых соединений. Наиболее значительное увеличение содержания легкогидролизуемых веществ наблюдается при длительной сушке как на воздухе, так и в термостате при невысокой температуре – до 60 °С. При этом существенно снижается как количество гидролизуемых соединений в целом, так и трудногидролизуемых в частности. Можно предположить, что изменения трудногидролизуемых соединений связаны с их биохимической неустойчивостью. И чем более длительным является процесс сушки в условиях, при которых возможно развитие микробиологических процессов, тем значительнее уменьшение количества трудногидролизуемых соединений, обычно отождествляемых с содержанием целлюлозы в растительном материале. Радиационно-конвективная сушка, позволяющая в отличие от многодневной сушки на воздухе или в лабораторном термостате при невысоких температурах удалить влагу за несколько часов, является предпочтительной перед другими исследованными методами обезвоживания верхового богатого углеводами магелланикум-торфа. Неустойчивость трудногидролизуемых соединений такого торфа, видимо, связана с тем, что целлюлоза мхов отличается невысокой степенью полимеризации [139].

**Таблица 1.1. Изменение состава углеводного комплекса
магелланикум-торфа при обезвоживании**

Условия сушки	Температура сушки, °С	W, %	ЛГ, % на о.в.		ТГ, % на о.в.		Сумма гидролизуемых, %
			Выход	PВ	Выход	PВ	
<i>Магелланикум, R = 15%</i>							
Исходный	–	77,5	31,0	16,9	27,7	10,4	58,7
Вакуумная	20	6,8	32,9	16,5	24,3	9,2	57,2
Конвективная	20	15,9	36,3	17,9	16,1	7,3	52,4
	20	33,9	36,6	15,7	17,5	4,5	54,1
Термостатная	40	9,2	35,6	19,3	16,3	6,7	51,9
	60	6,8	34,1	14,6	18,4	9,4	52,5
	60	14,6	35,7	16,7	19,1	7,8	54,8
	80	4,4	35,2	15,5	20,1	10,9	55,3
	80	15,6	35,5	19,3	19,9	8,3	55,4
	80	33,9	35,8	14,3	20,8	7,3	56,6
Радиационно-конвективная	50	8,4	34,5	16,7	23,5	7,9	58,0
	50	31,2	35,9	17,2	27,6	7,7	63,5

В табл. 1.2 представлены результаты термогравиметрического анализа образцов магелланикум-торфа, обезвоженных в вакууме, термостате при 80 °С до различной влажности и под электролампой. Эти данные подтверждают результаты, полученные химическим методом. Образцы, содержащие в своем составе по сравнению с торфом из залежи и высушенным в вакууме большее количество легкогидролизуемых соединений, отличаются и более интенсивным распадом в области температур до 250 °С.

Результаты исследования содержания гидролизующих соединений пушицевого торфа также свидетельствуют о том, что наиболее мягким способом сушки является обезвоживание в вакууме, так как изменений при этом в составе гидролизующих соединений фактически не происходит (табл. 1.3).

Состав углеводного комплекса магелланикум- и пушицевого торфов различается, как и отличается и углеводный состав растений-торфообразователей [137, 139]. И если при всех способах

обезвоживания, кроме вакуумной сушки, для магелланикум-торфа наблюдается увеличение выхода легкогидролизуемых соединений, то при сушке пушицевого торфа, отличающегося повышенным содержанием в составе углеводного комплекса пентоз, уменьшается содержание легкогидролизуемых соединений. Наиболее значительное уменьшение происходит при термостатной сушке при 60 °С. Это позволяет сделать вывод, что на устойчивость углеводного комплекса одного вида торфа оказывают влияния два фактора – температура и продолжительность температурного воздействия. Количественное содержание легкогидролизуемых соединений в образцах, высушенных при 80 и 40 °С до низкой влажности, одинаково, а продолжительность сушки при 40 °С в несколько раз больше. Если рассматривать сумму гидролизуемых соединений, то наиболее значительное уменьшение их выхода наблюдается при глубокой сушке при 80 °С (табл. 1.3).

Таблица 1.2. Данные термографического анализа образцов торфа, обезвоженных в различных условиях

Условия сушки	Температура сушки, °С	W, %	Потеря массы в интервале, %						
			до 200 °С	200–250 °С	250–300 °С	300–350 °С	350–400 °С	400–450 °С	450–500 °С
<i>Магелланикум, R = 15%</i>									
Вакуумная	20	6,8	3,2	4,6	7,6	5,4	3,8	3,0	1,9
Термостатная	80	4,4	3,3	5,2	7,3	5,5	3,6	3,1	1,5
»	80	15,6	4,9	5,3	7,6	5,0	3,8	3,5	1,4
Радиационная	40–50	8,4	3,4	4,7	8,0	5,6	3,8	3,2	1,7
<i>Пушицевый, R = 35%</i>									
Вакуумная	20	7,6	4,6	3,6	3,9	3,8	5,2	4,3	1,9
Термостатная	80	3,5	2,9	2,5	5,1	5,3	4,9	4,5	2,3
»	80	12,4	3,3	2,9	5,4	5,1	5,1	4,5	2,0
Радиационная	40–50	14,1	3,0	2,8	5,6	5,4	4,8	4,5	1,9

Таблица 1.3. Изменение состава углеводного комплекса пушицевого торфа при обезвоживании

Условия сушки	Температура сушки, °С	W, %	ЛГ, % на о.в.		ТГ, % на о.в.		Сумма гидролизуемых, %
			Выход	РВ	Выход	РВ	
Исходный	–	75,6	13,7	7,6	14,6	7,7	28,3
Вакуумная	20	7,6	14,0	7,4	13,4	7,3	27,4
Конвективная	20	18,7	11,1	6,5	13,9	7,1	25,0
	20	26,5	12,4	6,3	13,5	7,0	25,9
Термостатная	40	9,2	12,8	6,8	12,0	5,4	24,8
	60	6,8	10,8	4,9	15,6	6,4	26,4
	60	14,6	10,9	6,5	15,5	6,9	26,4
	80	3,5	12,0	6,5	11,1	5,3	29,1
	80	12,4	12,0	6,8	11,3	5,8	23,3
	80	28,2	14,4	7,3	12,0	5,7	26,4
Радиационно-конвективная	50	14,1	14,8	7,5	15,1	6,2	29,9
	50	30,2	15,3	7,5	10,8	6,4	26,1

Данные термического анализа образцов пушицевого торфа указывают на увеличение термоустойчивости в низкотемпературной области при сушке (табл. 1.2).

Таким образом, проведенные исследования влияния видов сушки на устойчивость углеводного комплекса показали, что как для магелланикум-торфа со степенью разложения 15%, так и пушицевого со степенью разложения 35% наиболее мягким способом сушки является обезвоживание в вакууме над осушителем – изменений в содержании гидролизуемых соединений при этом практически не наблюдается. При сушке в богатой кислородом среде изменения в составе углеводного комплекса торфа определяются его ботаническим составом. Для магелланикум-торфа увеличивается количество легкогидролизуемых веществ при сокращении содержания трудногидролизуемых, последнее тем больше, чем продолжительнее сушка (конвективная при 20 °С и термостатная при 40 °С). При сушке пушицевого торфа количество легкогидролизуемых соединений падает, и наиболее значительное уменьшение суммы гидролизуемых соединений наблюдается при глубокой сушке при 80 °С.

Представленные данные свидетельствуют о том, что при проведении анализов химического состава торфа необходимо тщательно соблюдать условия подготовки образцов для получения объективных выводов.

1.2. Влияние диспергирования на компонентный состав торфа

Твердый материал можно разрушить и измельчить до частиц желаемого размера раздавливанием, раскалыванием, истиранием, ударом и различными комбинациями этих способов. При раздавливании тело под действием нагрузки деформируется во всем объеме и, когда внутреннее напряжение в нем превысит предел прочности сжатию, разрушается. При раскалывании тело разрушается на части в местах концентрации наибольших нагрузок, передаваемых клинообразными рабочими элементами измельчителя. Способ раскалывания в большей мере по сравнению с раздавливанием позволяет регулировать крупность получаемых частиц. При размалывании тело разрушается под действием изгибающих сил. Размеры и форма частиц, получающихся при размалывании, примерно такие же, как и при раскалывании. При резании тело делится на части заранее заданных размеров и форм. При истирании тело измельчается под действием сжимающих и срезающих сил. При этом получается мелкий порошокобразный продукт. При ударе тело распадается на части под действием динамической нагрузки. Различают разрушение тела стесненным и свободным ударом. При стесненном ударе тело разрушается между двумя рабочими органами измельчителя. Эффект такого разрушения зависит от кинетической энергии ударяющего тела. При свободном ударе разрушение тела наступает в результате столкновения его с рабочим органом измельчителя или другими телами в полете. Эффект такого разрушения определяется скоростью их столкновения независимо от того, движется разрушаемое тело или рабочий орган измельчителя.

На принципах раскалывания, раздавливания и удара, а также на сочетании этих способов с размалыванием и истиранием работает подавляющее большинство современных измельчителей.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава 1. Закономерности превращения химического состава торфа и продуктов его переработки при механоактивации	4
1.1. Изменение химического состава торфа при влагоудалении	8
1.2. Влияние диспергирования на компонентный состав торфа	13
1.3. Механохимические превращения гуминовых веществ торфа....	41
1.4. Устойчивость углеводного комплекса торфов к механохимическому воздействию	62
1.5. Воздействие механоактивации на выход и состав продуктов, получаемых на основе торфа	68
1.5.1. Гуминовый краситель	72
1.5.2. Ингибитор коррозии металлов	77
1.5.3. Ростстимулирующие гуминовые препараты.....	82
1.5.4. Битумы.....	88
1.5.5. Формованные изделия и окускованная продукция	92
1.5.6. Растительная биомасса	95
Глава 2. Изменения химического состава торфа на этапах технологического цикла заготовки сырья	101
2.1. Изменение углеводного комплекса.....	101
2.2. Рациональные способы добычи торфа низкой степени разложения в качестве сырья для различных направлений использования....	133
2.3. Изменение битумов в процессе подготовки торфяного сырья ...	153
2.4. Превращения гуминовых веществ	171
2.4.1. Изменения в системе гуминовых веществ в процессе добычи	171
2.4.2. Воздействие минеральных веществ на превращения гуминовых кислот в процессе саморазогревания торфа при хранении.....	209
2.4.3. Влияние саморазогревания на свойства продуктов, получаемых на основе гуминовых кислот торфа.....	217

2.4.4. Образование водорастворимых гумусовых веществ при автоокислении торфа.....	224
2.4.5. Изменение фульвокислот в процессе саморазогревания торфа.....	249
2.5. Получение препаратов различного назначения на основе торфа ...	255
2.5.1. Выщелачивающие агенты.....	255
2.5.2. Применение торфяных препаратов для целей фитоэкстракции.....	265
<i>Глава 3. Выбор технологий освоения торфяных месторождений</i>	<i>272</i>
Литература.....	293