

ЭКОЛОГИЯ

УДК 622.33166.081+662.692.55

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ТОРФА НА ЕГО НЕФТЕПОГЛОЩАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ

*канд. хим. наук А.Э. ТОМСОН, Н.Е. СОСНОВСКАЯ, канд. физ.-мат. наук В.П. СТРИГУЦКИЙ,
канд. тех. наук Т.В. СОКОЛОВА, В.С. ПЕХТЕРЕВА
(Институт проблем использования природных ресурсов и экологии НАН Беларуси, Минск);
канд. физ.-мат. наук, доц. Р.Н. МЕХТИЕВА
(Институт радиационных проблем НАН Азербайджана, Баку)*

*Исследовано влияние на величину нефтеемкости торфа степени разложения, зольности, видового состава и насыпной плотности. Установлены корреляционные зависимости между величиной нефтепоглощения и насыпной плотностью (коэффициент линейной корреляции $r = 0,95$), содержанием в торфе *Sph.angustifolium* ($r = 0,78$), содержанием углеводной составляющей и гуминовых веществ ($r = 0,74$), а также целлюлозы и лигнина ($r = 0,67$). Показано, что основным фактором, определяющим нефтепоглощающую способность торфа, является его насыпная плотность; вторым существенным моментом является наличие гидрофильных функциональных групп.*

Загрязнение воды и почвы нефтепродуктами представляет актуальную экологическую проблему. В последнее время значительно расширяется область использования технических решений и материалов для ликвидации аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. Немаловажная роль в решении этих задач отводится использованию различного рода сорбционных материалов и устройств их применения, главным образом, когда необходимо очистить загрязненные объекты особенно тщательно с соблюдением всех норм, предъявляемых природоохранными службами к решению подобного рода задач. Спектр используемых для этих целей сорбционных (нефтепоглощающих) материалов расширяется с каждым годом.

Практика использования торфа для очистки от нефтепродуктов имеет полувековую историю [1]. В то же время остаются открытыми вопросы о механизмах нефтепоглощения и существенного различия в эффективности отдельных образцов торфа. Поэтому целью данной работы является установление основных факторов, определяющих нефтепоглощающую способность торфа.

Объекты и методы исследования. В качестве объектов исследования выбраны образцы торфа верхового и низинного типа с различными степенью разложения и зольностью (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические характеристики образцов торфа

Образцы торфа	Степень разложения R, %	Зольность A ^c , %	Нефтепоглощение, кг/кг
Сфагновый торф	10 – 15	1,16	9,32
Магелланикум	15 – 20	2,09	1,27
Фускум	20 – 25	2,21	2,08
Пушицево-сфагновый	20 – 25	1,26	2,64
Пушицево-сфагновый	30 – 35	0,94	6,02
Пушицево-сфагновый	35 – 40	1,42	2,55
Сосново-пушицевый	45	1,03	2,34
Осоковый торф	15	2,28	2,64
Осоковый с тростником	25 – 30	22,26	0,91
Тростниковый	25	9,22	2,58
Тростниковый	40	9,12	1,35

С целью выявления закономерностей влияния ботанического состава верхового торфа малой степени разложения на величину нефтеемкости отобраны образцы торфа на различных площадках торфопредприятий «Зеленый бор» и «Татарка». Пробы отбирали по глубине залегания с шагом отбора 10 см (табл. 2). Отобранные образцы измельчали влажными и доводили до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре. Общехимические и физико-химические характеристики образцов торфа включали определение влажности, зольности, насыпной плотности, водопоглощения и нефтепоглощения общепринятыми методами [2]. Ботанический состав и степень разложения образцов торфа изучали глазомерно-процентным микроскопическим методом. Молекулярная структура органического вещества торфа исследовалась методами термогравиметрии и ЭПР-спектроскопии. Методики регистрации и обработки спектров ЭПР изложены в [3].

Таблица 2

Технические и физико-химические свойства образцов торфа верхового типа

Вид торфа и глубина залегания, см	Состав растений-торфообразователей, %	Влажность, %	Зольность, %	Насыпная плотность, кг/м ³	Нефтепоглощение, кг/кг	Водопоглощение, %
1	2	3	4	5	6	7
<i>«Зеленый бор», площадка 9, карта 1</i>						
Магелланикум R = 10 % 0 – 10 см	Пушица – 10 Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 25	12,61	1,73	169	4,05	684
Магелланикум R = 10 – 15 % 10 – 20 см	Пушица – 5 Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 25 Sph. Fuscum – 5	12,30	1,09	170	4,09	739
Магелланикум R = 10 – 15 % 20 – 30 см	Пушица – ед. Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 30 Sph. Fuscum – 5	11,74	1,08	123	6,81	489
Магелланикум R = 15 % 30 – 40 см	Пушица – 5 Sph. Magell. – 70 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 5	12,16	0,43	121	6,87	1015
Магелланикум R = 15 % 40 – 50 см	Пушица – ед. Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 35 Sph. Fuscum – ед.	11,76	2,93	106	8,50	856
Магелланикум R = 15 % 50 – 60 см	Пушица – 5 Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 30 Sph. Fuscum – ед.	11,36	0,87	161	5,34	670
Магелланикум R = 15 % 60 – 70 см	Пушица – 5 Sph. Magell. – 65 Sph. Angustif. – 30 Кора березы – ед.	11,72	0,89	156	5,36	665
<i>«Зеленый бор», площадка 9, карта разрабатываемая</i>						
Ангустифолиум R = 5 – 10 % 0 – 10 см	Пушица – 5 Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 25 Sph. Angustif. – 65 Sph. Fuscum – ед.	11,28	5,84	302	2,16	383
Ангустифолиум R = 5 – 10 % 10 – 20 см	Пушица – ед. Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 20 Sph. Angustif. – 60 Sph. Fuscum – 10	11,93	1,60	107	7,73	1171
Магелланикум R = 10 % 20 – 30 см	Пушица – 5 Шейхцерия – ед. Sph. Magell. – 60 Sph. Angustif. – 30 Sph. Fuscum – 5	11,65	0,94	60	14,54	1780
Магелланикум R = 10 – 15 % 30 – 40 см	Пушица – 10 Шейхцерия – ед. Sph. Magell. – 60 Sph. Angustif. – 30	11,24	0,59	75	10,02	1603
Магелланикум R = 15 % 40 – 50 см	Пушица – 15 Шейхцерия – ед. Sph. Magell. – 60 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 5	10,61	1,20	180	5,05	367
Пушицево-сфагновый R = 20 % 50 – 60 см (1,43)	Пушица – 40 Sph. Magell. – 35 Sph. Angustif. – 25	10,86	1,17	186	4,06	569
Пушицево-сфагновый R = 20 % 60 – 70 см	Пушица – 40 Sph. Magell. – 35 Sph. Angustif. – 25	10,24	0,81	163	6,41	571

Окончание таблицы 2

1	2	3	4	5	6	7
<i>«Татарка» площадка б, карта 1</i>						
Комплексный верховой R = 10 % 0 – 10 см	Пушица – 5 Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 25 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 20 Sph. balticum – 10 Sph. cuspidatum – 10	13,07	1,27	135	4,86	396
Комплексный верховой R = 10 % 10 – 20 см	Пушица – 10 Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 25 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 20 Sph. balticum – 10	13,04	1,43	125	6,51	490
Комплексный верховой R = 10 % 20 – 30 см	Пушица – 10 Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 20 Sph. Angustif. – 15 Sph. Fuscum – 15 Sph. balticum – 10 Sph. cuspidatum – 20	13,11	1,19	199	3,71	207
Комплексный верховой R = 10 % 30 – 40 см	Пушица – ед. Шейхцерия – 15 Sph. Magell. – 20 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 10 Sph. balticum – 20 Sph. cuspidatum – 15	14,78	1,04	115	6,33	889
Комплексный верховой R = 10 – 15 % 40 – 50 см	Пушица – 5 Шейхцерия – 20 Sph. Magell. – 20 Sph. Angustif. – 20 Sph. Fuscum – 20 Sph. balticum – 15	13,31	0,91	108	6,73	632
Шейхцеревый R = 15 % 50 – 60 см	Пушица – 10 Шейхцерия – 45 Sph. Magell. – 15 Sph. Angustif. – 20 Sph. balticum – 10	12,72	1,73	193	3,83	450
Шейхцеревый R = 15 – 20 % 60 – 70 см	Пушица – 20 Шейхцерия – 60 Sph. Magell. – 10 Sph. Angustif. – 5 Sph. balticum – 5	12,84	1,71	227	2,15	290
Ангустифолиум R = 5 – 10 % 0 – 20 см	Пушица – ед. Шейхцерия – 10 Sph. Magell. – 10 Sph. Angustif. – 65 Sph. balticum – 10	14,11	0,61	57	12,74	1687

Результаты и обсуждение. Как показывают данные, приведенные в таблице 1, прямой зависимости между степенью разложения торфа и его нефтепоглощающей способностью не наблюдается. При этом, однако, проявляется обратная зависимость нефтепоглощения от зольности – коэффициент линейной корреляции $r = -0,50$. Нефтепоглощающая способность низинных видов торфа в среднем в 2 раза ниже по сравнению с верховыми.

Анализ данных таблицы 2 показывает, что исследованные образцы верхового торфа низкой степени разложения имеют приблизительно равную равновесную влажность и мало отличающуюся зольность, следовательно, эти параметры не могут оказывать существенное влияние на величину нефтепоглощения, которая для исследованных образцов торфа значительно отличается и варьируется в пределах от 2,15 до 14,54 кг/кг. Данные таблицы 2 свидетельствуют также, что на величину нефтеемкости оказывает существенное влияние ботанический состав и изменение насыпной плотности. Исследованные образцы торфа,

приведенные в данной таблице, относятся в основном к *сфагновым видам торфа* малой степени разложения и отличаются составом мхов и небольшим содержанием травянистых растений. Одна из особенностей строения сфагнома – наличие во всех вегетативных органах водоносных гиалиновых клеток, которые, будучи эластичными и пустотелыми, предназначены для поглощения влаги из окружающей среды. Именно такое морфолого-анатомическое строение сфагновых мхов определяет их водно-физические свойства как при жизни, так и после отмирания. Водопоглощение для исследованных видов торфа варьируется в пределах от 207 до 1780 %. Малоразложившийся торф, образованный на основе сфагновых мхов на болотах верхового типа с бедным минеральным питанием, отличается высокой сохранностью неразложившейся растительной ткани мхов и небольшой примеси других растительных остатков. Так, если в торфе, сформировавшемся на основе травянистых растений, кустарничков и древесных пород, почти не встречаются форменные остатки надземных частей этих торфообразователей, то верховой торф моховой группы низкой степени разложения в большинстве своем представлен не только форменными остатками (листья, стебли, ветки), но и почти полностью сохранившимися растениями сфагнома [4]. Высокая степень сохранности растительных тканей отмерших мхов в составе сфагнового торфа придает ему своеобразные физические свойства. Это позволило нам предположить наличие взаимосвязи между содержанием отдельных мхов и величиной нефтепоглощения. На рисунке 1 представлена зависимость нефтепоглощения от содержания *Sph.angustifolium* в исследованных образцах. На основании приведенного уравнения можно предположить, что увеличение содержания в торфе *Sph.angustifolium* ведет к прямо пропорциональному увеличению величины нефтеемкости. Коэффициент корреляции при этом равен 0,78.

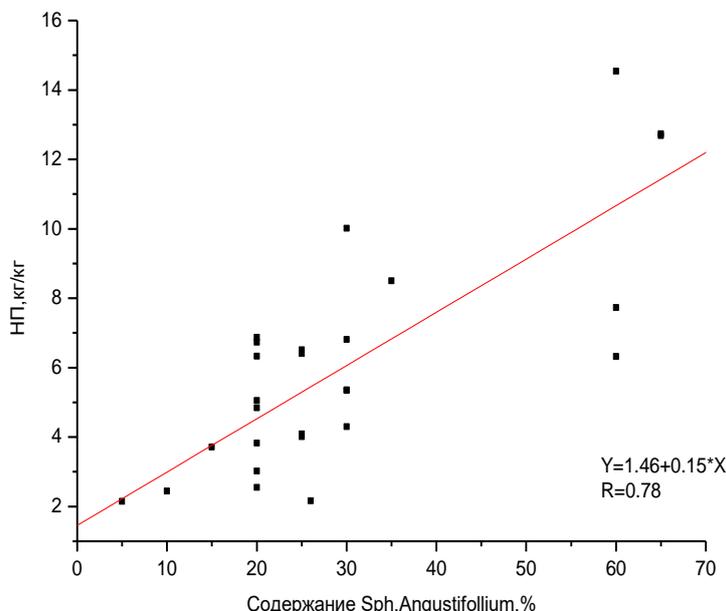


Рис. 1. Зависимость нефтепоглощения от содержания *Sph.angustifolium* в торфе

Зависимость нефтепоглощения от насыпной плотности является практически функциональной. Она имеет вид экспоненциальной кривой (рис. 2), причем коэффициент линейной корреляции $r = 0,95$ (достоверность $p = 0,999$), т.е. незначительные изменения насыпной плотности материала ведут к существенным изменениям его нефтепоглощения. Полученные данные логично объясняются увеличением вклада пористокапиллярной системы при понижении насыпной плотности [5].

Данные по взаимосвязи нефтепоглощения исследованных образцов торфа с их термической устойчивостью представлены на рисунках 3 и 4. Температурный интервал 200 – 380 °С соответствует распаду углеводных составляющих и гуминовых веществ, 380 – 550 °С – преимущественно распаду целлюлозы и лигнина. Для всех исследованных образцов наблюдается увеличение нефтепоглощения с повышением содержания термически неустойчивых веществ – коэффициент линейной корреляции $r = 0,74$ (достоверность $p = 0,99$); его уменьшение с повышением содержания термоустойчивых веществ – коэффициент линейной корреляции $r = 0,67$ (достоверность $p = 0,95$).

Параметры спектров ЭПР исследованных образцов (табл. 3) типичны для торфа верхового и низинного типов [3]. Поскольку основным фактором, определяющим уровень парамагнитного поглощения в торфе, является его степень разложения, то вполне логично, что упомянутый выше факт отсутствия взаимосвязи нефтепоглощения с последней обуславливает и отсутствие ее с концентрацией ПМЦ. Образец пушицево-сфагнового торфа, характеризующийся из исследованных методом ЭПР самым высоким

нефтепоглощением, отличается самыми низкими значениями g-фактора и зольности. Для всей совокупности образцов также имеет место взаимосвязь между нефтепоглощением и значением g-фактора – коэффициент линейной корреляции – $r = 0,62$ (достоверность $p = 0,9$).

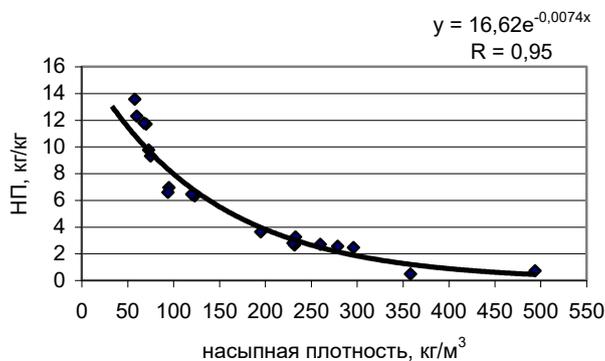


Рис. 2. Зависимость нефтепоглощения от насыпной плотности образцов торфа

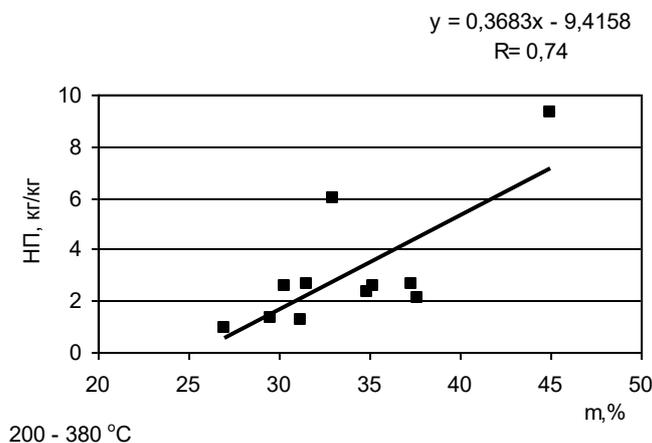


Рис. 3. Зависимость нефтепоглощения от относительного изменения массы образцов торфа в процессе термического разложения в температурном интервале 200 – 380 °С

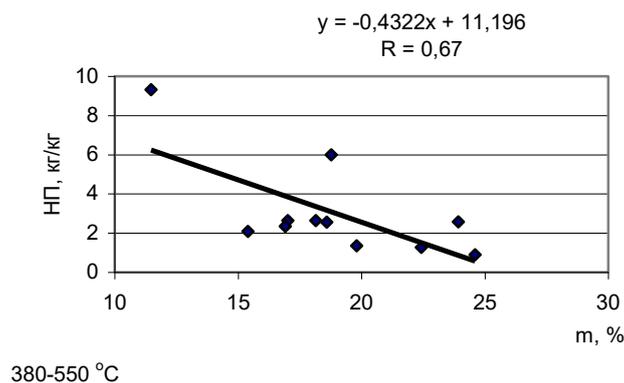


Рис. 4. Зависимость нефтепоглощения от относительного изменения массы образцов торфа в процессе термического разложения в температурном интервале 380 – 550 °С

Можно дать следующее объяснение представленным данным по ЭПР-спектроскопии. Значение g-фактора в значительной мере определяется содержанием кислородсодержащих функциональных групп, связанных с ароматическими системами полисопряжения [6]. С другой стороны, гидрофильность данных групп должна препятствовать взаимодействию нефтепродуктов с органическим веществом торфа, что и объясняет физический смысл корреляции нефтепоглощения с g-фактором. Высокое значение g-фактора в об-

разце осокового с тростником торфа может быть объяснено значительной концентрацией ионов Ca^{2+} , связанных с ионообменными группами [7]. Коагулирующее же действие поливалентных катионов [8], т.е. ужесточение надмолекулярных структур органического вещества торфа, может препятствовать проникновению в них молекул нефти. Здесь имеется согласие с данными термогравиметрического анализа, свидетельствующими об ослаблении нефтепоглощения при повышении содержания термически устойчивых жестких молекулярных структур (см. рис. 2).

Таблица 3

Параметры спектров ЭПР исследованных образцов торфа

Образцы торфа	$\Delta N_{0,1 \text{ мВТ, Гс}}$	$\Delta N_{50 \text{ мВТ, Гс}}$	g-фактор	I, 10^{17} , сп/г	A/A ₀ *
Магелланикум R = 15 – 20 %	4,0	4,7	2,0036	5,23	2,89
Фускум R = 20 – 25 %	4,0	4,7	2,0035	3,02	3,41
Пушицево-сфагновый R = 30 – 35 %	4,0	4,4	2,0033	3,59	3,24
Сосново-пушицевый R = 45 %	3,7	4,2	2,0037	2,04	2,5
Осоковый R = 15 %	5,1	4,6	2,0033	1,36	4,8
Осоковый с тростником R = 25 – 30 %	4,8	4,8	2,0041	0,92	5,23
Тростниковый R = 25 %	4,7	5,7	2,0034	1,31	6,0
Тростниковый R = 40 %	4,2	4,7	2,0035	8,19	2,96

*A/A₀ – отношение амплитуд сигналов, снятых при 50 и 0,1 мВТ.

Данные ЭПР-спектроскопии позволяют объяснить также отмеченный выше факт взаимосвязи нефтепоглощения с зольностью. Действительно, в самом высокозольном образце содержание минеральной компоненты составляет всего лишь 1/5, различие же в значениях нефтепоглощения достигает порядка, что не позволяет объяснить его «балластным» эффектом, т.е. роль зольной части заключается в структурировании, ужесточении органического вещества.

Выводы. Полученные данные свидетельствуют, что основным фактором, определяющим нефтепоглощающую способность торфа, является его насыпная плотность. Вторым существенным моментом является наличие гидрофильных функциональных групп. По сути дела, роль остальных факторов сводится в основном к влиянию их на насыпную плотность торфа. Наиболее эффективными в качестве сорбентов нефтепродуктов являются малозольные виды торфа верхового типа низкой степени разложения с высоким содержанием сфагнума.

Работа выполнена в рамках совместного проекта между Фондом фундаментальных исследований Республики Беларусь и Академией наук Азербайджана (Грант X07A3-002).

ЛИТЕРАТУРА

1. Белькевич, П.И. Торф и проблема защиты окружающей среды / П.И. Белькевич, Л.Р. Чистова. – Минск: Наука и техника., 1979. – 64 с.
2. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
3. Подобие структур ароматического ядра нативного гуминового комплекса и препаратов гуминовых кислот / В.П. Стригуцкий [и др.] // Химия твердого топлива. – 1996. – № 6. – С. 29 – 32.
4. Наумова, Г.В. Торф в биотехнологии / Г.В. Наумова. – Минск: Наука и техника, 1987. – 181 с.
5. Лиштван, И.И. Физико-химические основы торфяного производства / И.И. Лиштван [и др.]. – Минск: Наука и техника, 1983. – 232 с.
6. О вкладе семихионных ион-радикальных состояний в парамагнетизм окислительно-восстановительных полимеров с сопряженными связями / Б.И. Лиогонький [и др.] // Докл. АН БССР. – 1981. – Т. 25, № 9. – С. 825 – 827.
7. Лиогонький, Б.И. Роль непарамагнитных ионов металлов в формировании парамагнетизма полисопряженных структур / Б.И. Лиогонький, И.И. Лиштван, Л.С. Любченко // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 288, № 6. – С. 1411 – 1415.
8. Лиштван, И.И. Физико-химическая механика гуминовых веществ / И.И. Лиштван, Н.Н. Круглицкий, В.Ю. Третинник. – Минск: Наука и техника, 1976. – 238 с.

Поступила 15.07.2008