УДК 622.331:666.96.15

**А.В. Купорова, О.В. Пухова**

# ВОДНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОРФЯНОГО ТОПЛИВА С ГИДРОФОБНОЙ ДОБАВКОЙ

Разработана методика исследований водно-технических свойств топлива на основе торфа с использованием гидрофобно-модифицированных добавок. Изучен механизм водопоглощения торфа, который зависит от неоднородной структуры торфа: с одной стороны, влага поглощается растительными остатками — дисперсиями высокополимеров целлюлозной природы, с другой — она впитывается продуктами распада — гуминовыми веществами и их солями. Оба явления происходят на начальной стадии процесса одновременно с третьим эффектом, обусловленным заполнением водой ячеек порового пространства структур переплетения и микрообъемов надмолекулярных образований продуктов распада и компонентов углеводного комплекса. Исследование водопоглощаемости показало, что максимальное количество поглощенной жидкости зависит от степени разложения торфа и, как правило, убывает пропорционально ее росту.

Ключевые слова: торф, топливо, свойства, гидрофобизация, водоотталкивание, пленка, впитывание, концентрация, водопоглощение, набухание.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-201-207

## Введение

Разнообразие свойства торфа позволяет использовать его как основу для производства многих видов продукции. Тверская область богата запасами торфа [1]. Использование торфа по ряду причин экономического плана сдерживается, а в ряде случаев и по технологическому [2, 3] отставанию. Необходимость гидрофобизации торфа заключается в увеличении срока хранения торфяной продукции и сохранении товарного вида при транспортировании на дальние расстояния, так как даже при невысокой относительной влажности воздуха торф поглощает пары воды. При длительном хранении торфяной продукции ухудшаются его качественные характеристики [4].

Торф состоит из растительных остатков и минеральных компонентов. Часть минеральных компонентов в обводненном торфе находится во взаимодействии с ионами, поступающими из раствора (поглощающий комплекс). Вторая часть — это различные минералы, соединения, занесенные в торф из воздуха или потоками воды. Выбор гидрофобизатора обусловлен образованием невидимых полимерных водоотталкивающих пленок на поверхности торфяного топлива, то есть гидрофобизовать гидрофильные поверхности.

Целью является определение водно-технических свойств торфяного кускового топлива влияющих на его качественные показатели.

## Теория вопроса

На основе представлений физико-химии торфа его структуру можно рассмат-

ISSN 0236-1493. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 2. С. 201–207.
© А.В. Купорова, О.В. Пухова. 2018.

ривать на нескольких уровнях: структура макромолекул (целлюлозы, гемицеллюлозы, гуминовых веществ, битумов и др.), совокупность макромолекул (ассоциаты) и комплекс ассоциатов с наносными минеральными компонентами [5]. Основным подходом при разработке гидрофобизованного [6—8] топлива на основе торфа является создание технологической схемы переработки торфа, при котором гидрофильным соединения придали гидрофобные свойства торфяному топливу.

Верховой торф имеет малое количество поглощенных катионов. В нем много внутриклеточной и осмотической влаги. Отдельные частицы взаимодействуют через посредство водородных связей между функциональными группами, а также гидрофобных (ван-дер-ваальсовых) взаимодействий между гидрофобными участками макромолекул, из которых частично или полностью удалена влага. Молекулы воды сорбируются на полярных функциональных группах и образуют гидратные оболочки вокруг них [9]. Последующие молекулы воды сорбируются на эти первичные и последующие оболочки. Поглощенные материалом молекулы воды взаимодействуют через водородные связи и образуют пространственную упорядоченную структуру. Они слабо взаимодействуют с гидрофобными участками макромолекул и стремятся их «вытеснить» из своей структуры. Это приводит к уплотнению, агрегации за счет конформаций неполярных звеньев макромолекул, увеличению межмолекулярных (гидрофобных) взаимодействий между ними.

Влага в торфе представлена категориями слабой связи, механического и осмотического удерживания, что определяется особенностями его пористой структуры (то есть отношением неразложившейся части и продуктов распада). Сохранившиеся растительные остатки с разным анатомическим строением тканей поглощают и удерживают неодинаковое количество воды.

От изменений в коллоидах торфа, произошедших в процессе сушки, зависит его водопоглощаемость [10, 11]. При переработке [10, 12] происходит механическое уплотнение торфа и разрушение растительных остатков способных удерживать большое количество воды.

При исследованиях использовался верховой пушицево-сфагновый торф с месторождения «Куровское» Тверской области, так как кусковое топливо из такого торфа отличается высокой крошимостью.

При добавлении в торф гидрофобного модификатора кремнийорганические гидрофобные поверхности пленки достаточно прочно связываются с поверхностями разного химического состава. Высокая устойчивость этих покрытий свидетельствует о существовании химических связей между пленкой и гидрофильной поверхностью.

При гидрофобизации торфа слои образуются прежде всего в результате их взаимодействия с углекислотой воздуха:

$$2\ R\ Si(OH)_2OMe + CO_2 \rightarrow H_2O \rightarrow$$
$$\rightarrow 2\ R\ Si(OH)_3 + Me_2CO_3,$$
$$n\ RSi(OH)3 \rightarrow (R\ SiO_{1,5})_n + 1{,}5n\ H_2O.$$

Водоотталкивающая поверхностная пленка образуется таким путем относительно медленно (в течение 24—48 ч). Образующаяся полиалкилсилоксановая пленка обволакивает все частицы материала, контактирующие с гидрофобизующими растворами, и связывает их между собой, что приводит к некоторому повышению прочности материала.

### Методика проведения опытов

Для получения образцов гидрофобно-модифицированного формованного твердого топлива предварительно готовились четыре емкости с торфяной массой влажностью 68—80%. Во вторую,

третью и четвертую емкости с торфом вводили добавки в виде водных растворов различной концентрации из расчета 0,05—3% кремнийорганической жидкости на сухое вещество торфа. Далее торфяная масса в емкостях высыхала до формовочной влажности. Затем из полученного сырья формовались образцы торфа диаметром 40 мм и длиной 60 мм. Сформованные образцы взвешивали с точностью до 0,1 г и измеряли их диаметр и длину штангенциркулем с точностью до 0,1 мм.

Образцы укладывали на поддоны для сушки в комнатных условиях. В процессе исследования образец торфа ежедневно взвешивали, измеряли его геометрические размеры: диаметр в трех сечениях (в середине и отступив по 5 мм от торцов); длину в наиболее характерных направлениях. Фиксировали температуру и относительную влажность воздуха.

Величину водопоглощения торфа определяли при намокании его в течение 48 ч, так как к этому времени процесс водопоглощения практически заканчивается. Для этого образцы торфяных кусков, предварительно взвешенные и с определенной влажностью, помещались в сетчатые мешочки и затем в пластиковые емкости с дистиллированной водой. Опыты проводились при одинаковой температуре, по сколько величина водопоглощения зависит от температуры и времени. После определенного времени помещенные образцы торфа доставали из емкостей и после того как вода свободно стекала, взвешиванием определяли количество впитанной воды.

*Рис. 1. Куски при проведении исследований водоотталкивающих свойств торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа*

Замеры массы образцов производились через 30 мин, 1, 3, 5, 24 и 48 ч от начала опыта. При исследованиях водоотталкивающих свойств торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа засекалось время нанесения капель на образцы и время впитывания капель образцами.

Для исследований использовались образцы торфяного кускового топлива при влажности 20—30%: контрольные образцы без добавки и гидрофобно-модифицированного формованного торфа с добавкой 1, 2 и 3%.

## Обсуждение результатов

Эксперименты по смачиванию поверхности гидрофобно-модифицированного торфа с различными концентрациями и контрольного образца позволили оценить водоотталкивающие свойств торфяного топлива. На рис. 1 изображены куски образцов с нанесенными каплями воды при проведении исследований водоотталкивающих свойств торфяного топлива, а в табл. 1. представлены результаты наблюдений.

Таблица 1

***Результаты исследования водоотталкивающих свойств торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа***

| Время нанесения капель на образцы $t_н$, ч | Контрольный образец | Образец с концентрацией 1% | Образец с концентрацией 2% | Образец с концентрацией 3% |
|---|---|---|---|---|
| | Время впитывания капель образцами $t_к$, ч | | | |
| 11,35 | 12,25 | 14,03 | 13,43 | 13,57 |

Согласно данным таблиц водоотталкивающего эффекта можно достичь в торфе при внесении всего одного процента гидрофобизирующего модификатора. Это связано с возникновения дефектов структуры при формовании, что позволяет водоотталкивающему эффекту проявляться в большой степени не менее чем в капиллярном всасывании.

При изучении механизма водопоглощения и набухания наибольший интерес представляет кинетика этого процесса. При исследовании по водопоглощения образцов торфяного топлива без и с добавкам гидрофобизирующего модификатора и установлено, что с увеличением концентрации гидрофобизатора наблюдается потемнение воды. Это вызвано выходом гуматов натрия в раствор из-за щелочной реакции водорастворимого гидрофобизатора. В этой связи логичным является увеличение количества гуматов при увеличении концентрации гидрофобизатора.

Для анализа водопоглотительных свойств построена кривая кинетики поглощения торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа с концентрацией гидрофобизатора 1% (рис. 2).

Согласно рис. 2 процесс поглощения влаги торфом можно выделяется три стадии. На сорбционно-капиллярной стадии (I) происходит гидратация активных центров макромолекул сухого вещества торфа, сопровождающаяся выделением тепла. С образованием сорбционной воды ослабляются связи в надмолекулярных структурах торфа и за счет расклинивающего давления отдельные участки макромолекул становятся подвижными.

Одновременно со смачиванием торфа заполняется поровое пространство водой за счет капиллярных эффектов и проникновения молекул воды в надмолекулярные структуры торфа, в результате чего он набухает. На этой быстротекучей стадии торфом поглощается основное количество воды. После быстрого заполнения ячеек порового пространства макроструктуры торфа скорость впитывания воды и набухания снижается. Поэтому на переходной стадии (II), вода проникает в микропоры и менее доступные участки макро- и микроструктуры торфа. На энтропийно-осматической стадии (III) идет медленное впитывание влаги. При этом идратация в основном завершена, идет процесс энтропийного набухания надмолекулярных структур продуктов распада и растительных остатков благодаря диффузии макромолекул органических компонентов торфа в среду.

Из-за быстрого проникновения молекул воды в торф, чем макромолекул органического вещества в растворитель, создается разность концентраций внутри и вне гелеобразной структуры ассоциата, приводящая к соответствующим разли-

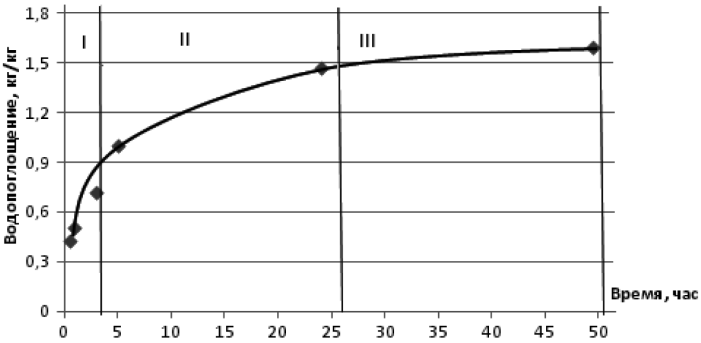


*Рис. 2. Кинетическая кривая поглощения воды образцом торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа с концентрацией гидрофобизатора 1%*

Таблица 2

***Результаты исследования водопоглотительных свойств торфяного топлива из пушицево-сфагнового верхового торфа***

| *T*, ч | 0 | 0,5 | 1 | 3 | 5 | 24 | 48 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| **Концентрация 1%** | | | | | | | |
| *m*, г | 9,04 | 12,9 | 13,62 | 15,57 | 18,10 | 22,32 | 23,42 |
| *W* | | 0,43 | 0,51 | 0,72 | 1,00 | 1,47 | 1,59 |
| **Концентрация 2%** | | | | | | | |
| *m*, г | 12,60 | 17,09 | 18,24 | 21,27 | 22,93 | 30,35 | 32,84 |
| *W* | | 0,36 | 0,45 | 0,69 | 0,82 | 1,41 | 1,61 |
| **Концентрация 3%** | | | | | | | |
| *m*, г | 8,93 | 13,39 | 13,73 | 18,73 | 20,62 | 25,5 | 26,44 |
| *W* | | 0,49 | 0,54 | 1,09 | 1,31 | 1,86 | 1,96 |

чиям в активности среды. Вначале скорость проникновения молекул среды велика, постепенно замедляется и в итоге торфяная система приближается к равновесному состоянию. При этом энтропия системы уменьшается. В результате наступает момент, при котором снижение энтропии системы равно ее увеличению из-за растворения в воде органических соединений составляющих торфа. Соотношение изменения энтропии и определяет напряжения в пространственной сетке надмолекулярных структур торфа, ограничивающие набухание.

## Заключение

Разработанная методика исследований позволила оценить водно-технические свойства торфяного топлива обработанного гидрофобно-модифицированных добавок. Гидрофобизация торфяной продукции позволила уменьшить водопоглотительную способность, что в конечном итоге увеличит срок хранения и уменьшит потери при транспортировании.

При обработке торфяного топлива образовались гидрофобные алкилполисилоксановые слои в результате их взаимодействия с углекислотой воздуха. Образующаяся полиалкилсилоксановая пленка обволакивает все частицы материала, контактирующие с гидрофобизующими растворами, и связывает их между собой, что приводит к некоторому повышению прочности материала. На набухание и водопоглощение торфяного топлива влияет физическое состояние торфа, зависящее от исходного влагосодержания, степени разложения и компактности надмолекулярных структур.

В торфяных системах набухание не кончается растворением — высокомолекулярные компоненты и вода смешиваются ограниченно. Объем набухшего торфа неограниченно долго остается неизменным, если в системе не произойдут химические и чисто физико-механические изменения. Кроме того, при набухании торфа гибкие участки макромолекул целлюлозы и гуминовых веществ могут распрямляться. В результате энтропия системы уменьшается, причем это уменьшение может стать равным увеличению энтропии в результате смешения торфа с водой. В таком состоянии система находится в равновесии, а набухание прекращается.

Получены оптимальные концентрации гидрофобно-модифицированной добавки на основе кремнийорганической жидкости для торфяного топлива с гидрофобной добавкой из верхового пушицево-сфагнового торфа, позволяющие снижать влагопроводимость и влагоемкость формованного торфа за счет придания гидрофобных свойств.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Панов В.В.*, *Мисников О.С.* Современные тенденции развития торфяной отрасли России // Труды Инсторфа. — 2015. — № 11(64). — С. 3—12.

2. *Мисников О.С.*, *Тимофеев А.Е.*, *Михайлов А.А.* Анализ технологий разработки торфяных месторождений в странах дальнего и ближнего зарубежья // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2011. — № 9. — С. 84—92.

3. *Misnikov O.S.*, *Dmitriev O.V.*, *Chertkova E.Yu.* Use of peat ingredients for production of fire-extinguishing powders // Eurasian Mining. Gornyi Zhurnal. — № 2 (24). — 2015. — Pp. 30—34.

4. *Мисников О.С.*, *Тимофеев А.Е.* О рациональном использовании энергетических и минеральных ресурсов торфяных месторождений // Горный журнал, — 2008. — № 11. — С. 59—63.

5. *Ермияш Д.М.*, *Пухова О.В.* Оценка технологических показателей добычи торфяного сырья при разработке торфяного месторождения // Горный информационно-аналитический бюллетень — 2015. — № 5. — С. 51—55.

6. Misnikov, O. Scientific basis of a new method for hydrophobic modification of mineral binders using peat products // Mires and Peat. — 2016. — Vol. 18. — Article 22. — Pp. 1—15.

7. *Misnikov O.S.*, *Dmitriev O.V.*, *Popov V.I.* and, Chertkova, E.Yu. The Use of Peat Based Water Repellants to Modify Fire Extinguishing Powders // Polymer Science. Series D. — 2016. —Vol. 9. — № 1. — Pp. 133—139.

8. *Misnikov O.S.*, *Afanasiev A.E.* Estimation of structural characteristics during drying of molded organic and organomineral biogenic materials // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. — 2003. — Vol. 37. — № 6. — Pp. 582—589.

9. *Королев И.О.*, *Пухова О.В.*, Черткова. Е.Ю. Влияние технологических факторов на физико-механические свойства сырья в технологиях разработки торфяных месторождений // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2012. — № 10. — С. 181—184.

10. *Ефимова Е.С.*, *Пухова О.В.* Изменение водно-физических свойств торфяного сырья при механической переработке и сушке // Труды ИНСТОРФА. — 2013. — № 8 (61). — С. 44—47.

11. *Gamayunov S.N.*, *Misnikov O.S.* Shrinkage phenomena in drying of natural organomineral dispersions // Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal. — 1998. — Vol. 71. — № 2. — P. 233—234.

12. *Afanasiev A.E.*, *Gamayunov S.N.*, *Misnikov O.S.* Structurization processes during drying of sapropels with varying ash content // Colloid Journal of the Russian Academy of Sciences: Kolloidnyi Zhurnal. — 1999. — Vol. 61. — № 3. — Pp. 274—279. ГИАБ

## КОРОТКО ОБ АВТОРАХ

*Купорова Александра Владимировна*[1] — e-mail: borale@inbox.ru,
*Пухова Ольга Владимировна*[1] — кандидат технических наук, доцент, e-mail: owpuhova@mail.ru,
[1] Тверской государственный технический университет.

---

ISSN 0236-1493. Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'. 2018. No. 2, pp. 201–207.

**A.V. Kuporova, O.V. Pukhova**

# HYDRO-MECHANICAL PROPERTIES OF FUEL MADE OF PEAT AND INTEGRAL WATERPROOFER

The research methodology is developed for hydro-mechanical properties of fuel made of peat and modified hydrophobic additives. Hydrophobization is applied with the purpose to extend storable life of peat product and to reduce long-distance transportation loss. Hydrophobic films are obtained using silicon compounds. The latter interact with carbon dioxide in air and generate alkyl polysiloxane layers as a result. Hydrophobic silicon surfaces of films make stable bonds with the surfaces having various chemical compositions. High stability of such covers is indicative of the chemical bonding between organyl-siloxane film and hydrophilic surface. The polyalkyl siloxane film envelopes all particles contacting water-proofing solutions and ties them together, which strengthens material a little.

The mechanism of water saturation by peat is conditioned by the nonuniform structure of peat: on the one hand, water is saturated by plant remains—dispersion of high polymers of cellulosic nature; on the other hand, water is soaked by degradation products—humic substances and their salts. Both phenomena take place at the early stage of the process concurrently with the third effect when water fills pore space of interlacement structures and microvolumes of supermolecular assemblies of degradation products and carbohydrate complex components. Water absorption by dry peat is connected with adsorption of water molecules at active centers, formation of poly-adsorbed water volume and with intensive water soaking owing to capillary phenomena. Adsorption of water molecules violates direction interaction between structural elements through functional groups and ions, while formation of mosaic water films on micro-heterogeneous sites weakens inter-molecular interaction as wedging pressure arises between interlayers. At the beginning of water adsorption, binding of water molecules by active groups is observed in more oriented macro-molecules of cellulose and compact aggregates of degradation products. The analysis shows that water absorption maximum is governed by the degree of peat degradation and, as a rule, decreases in proportion to the increase in the peat degradation rate.

Key words: peat, fuel, properties, hydrophobization, water repellency, sorption, concentration, water absorption, swelling.

DOI: 10.25018/0236-1493-2018-2-0-201-207

## AUTHORS

*Kuporova A.V.*[1], Lecturer, e-mail: borale@inbox.ru,
*Pukhova O.V.*[1], Candidate of Technical Sciences, Assistant Professor, e-mail: owpuhova@mail.ru,
[1] Tver State Technical University, 170026, Tver, Russia.

## REFERENCES

1. Panov V.V., Misnikov O.S. *Trudy Instorfa*. 2015, no 11(64), pp. 3—12.
2. Misnikov O.S., Timofeev A.E., Mikhaylov A.A. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2011, no 9, pp. 84—92.
3. Misnikov O.S., Dmitriev O.V., Chertkova E.Yu. Use of peat ingredients for production of fire-extinguishing powders. *Eurasian Mining. Gornyi Zhurnal*, no 2 (24). 2015. Pp. 30—34.
4. Misnikov O.S., Timofeev A.E. *Gornyy zhurnal*, 2008, no 11, pp. 59—63.
5. Ermiyash D.M., Pukhova O.V. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2015, no 5, pp. 51—55.
6. Misnikov, O. Scientific basis of a new method for hydrophobic modification of mineral binders using peat products. *Mires and Peat*. 2016. Vol. 18. Article 22. Pp. 1—15.
7. Misnikov O.S., Dmitriev O.V., Popov V.I. and, Chertkova, E.Yu. The Use of Peat Based Water Repellants to Modify Fire Extinguishing Powders. *Polymer Science. Series D.* 2016. Vol. 9, no 1. Pp. 133—139.
8. Misnikov O.S., Afanasiev A.E. Estimation of structural characteristics during drying of molded organic and organomineral biogenic materials. *Theoretical Foundations of Chemical Engineering*. 2003. Vol. 37, no 6. Pp. 582—589.
9. Korolev I.O., Pukhova O.V., Chertkova E.Yu. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*. 2012, no 10, pp. 181—184.
10. Efimova E.S., Pukhova O.V. *Trudy INSTORFA*. 2013, no 8 (61), pp. 44—47.
11. Gamayunov S.N., Misnikov O.S. Shrinkage phenomena in drying of natural organomineral dispersions. *Inzhenerno-Fizicheskii Zhurnal*. 1998. Vol. 71, no 2. Pp. 233—234.
12. Afanasiev A.E., Gamayunov S.N., Misnikov O.S. Structurization processes during drying of sapropels with varying ash content. *Colloid journal of the Russian academy of sciences: Kolloidnyi zhurnal*, 1999. Vol. 61, no 3. Pp. 274—279.

## FIGURES

Fig. 1. Pieces of research water repellency of peat fuel from the Pinus-Sphagnumpeat moor.
Fig. 2. Kinetic curve of water absorption sample of peat fuel from the Pinus-Sphagnum peat moor with a concentration hydrophobizator of 1%.

## TABLES

Table 1. The results of a study of water repellency of peat fuel from the Pinus-Sphagnum peat moor.
Table 2. The results of the study vodopoglotitel'nyh properties of peat fuel from the Pinus-Sphagnum peat moor.