

где λ_s – коэффициент, характеризующий изменение прочности при колебании дисперсности на $1 \text{ м}^2/\text{кг}$. В табл. представлены значения коэффициентов уравнения.

Таблица. Значения коэффициентов уравнения (1)
для верхового магелланикум торфа $R = 25 \%$

| | | | | | | |
|-------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|
| W, кг/кг | 0,25 | 0,5 | 0,75 | 1,0 | 1,5 | 2,0 |
| λ_s | 0,0039 | 0,0049 | 0,0056 | 0,0058 | 0,004 | 0,003 |

Итак, в связи с особой значимостью величины условной удельной поверхности при производстве формованного топлива из торфяного сырья необходимо определять дисперсные характеристики торфа в залежи, ибо, зная ее и оптимальную условную удельную поверхность, соответствующую критериям качества формованного топлива, можно управлять процессом механической переработки путем регулирования работы перерабатывающих машин и механизмов.

Литература

1. Яблонев А.Л., Пухова О.В. Современные направления использования торфа. – Вестник ТГТУ, 2010. – Вып. 17. – с. 104 – 107.
2. Костюк Н.С., Яцевич Ф.С. Производство мелкокускового торфа. – Минск: Наука и техника, 1975. – 135 с.
3. Технический анализ торфа / Е.Т. Базин, В.Д. Копенкин, В.И. Косов и др. – М.: Недра, 1992. – 431 с.
4. Солопов С.Г. Влияние дисперсности на структуру и физико-механические свойства торфа в связи с задачей получения качественного кускового топлива из залежей с пониженной влажностью // Труды МТИ. М., 1958, Вып. 8. С. 40-168.
5. Пухова, О.В. Закономерности изменения физических свойств торфа при его переработке и сушке: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05.15.05 / О.В. Пухова; Тверской государственный технический университет. – Тверь, 1998. – 20 с.

УДК 666.96.15

МЕТОД НАНЕСЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ГИДРОФОБНО-МОДИФИЦИРУЮЩИХ ПЛЕНОК НА МИНЕРАЛЬНЫЕ ДИСПЕРСНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Мисников О.С.

ФГБОУ ВПО «Тверской государственный технический университет», г. Тверь

Приведен метод гидрофобной модификации гидрофильных дисперсных материалов на примере портландцемента. Он основан на образовании на поверхности минеральных частиц битумной нанопленки, извлекаемой из торфа. Взаимодействие между дисперсной фазой цемента и органической добавкой осуществляется

за счет водородных связей. Ковалентных связей при адсорбции молекул добавки на поверхности дисперсной фазы цемента не образуется.

Органические и минеральные дисперсные материалы, применяемые в различных отраслях промышленности, обладают отрицательным свойством – потерей сыпучести (слеживаемостью) при хранении или длительной транспортировке. Слеживаемость обусловлена физическими и химическими процессами, приводящими к контактным взаимодействиям между частицами [1]. Присутствие водяных паров в окружающей материал среде ускоряет процесс его слеживания. Это особенно актуально при хранении минеральных вяжущих строительных материалов, удобрений, огнетушащих порошков, каучуков и композиционных составов на их основе. Известными способами защиты от вредного воздействия жидкой и парообразной влаги, а также нежелательных контактных взаимодействий является разработка методов нанесения сплошных пленочных покрытий на частицы дисперсных материалов или их опудривание порошкообразными антислеживающими составами. Применение таких методов позволяет не допускать или максимально затруднять доступ молекул воды к защищаемой частице. В этом случае изолирующая защитная пленка, антислеживающий жидкий или твердый материал должны обладать высокой водоотталкивающей способностью – гидрофобностью. Одним из природных органических материалов, являющихся потенциальным сырьем для получения гидрофобных покрытий является торф, разведенные мировые запасы которого в РФ составляют около 170 млрд. тонн (в пересчета на условную 40 % влажность) [2].

Торф является уникальным природным ресурсом, органическое вещество которого отличается чрезвычайно широким спектром групп химических соединений [3, 4]. В состав органического вещества торфа входят гидрофобные и гидрофильные компоненты: битумы; вещества, извлекаемые холодной и горячей водой, а также соединения, растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот (водорастворимые и легкогидролизуемые вещества торфа, целлюлоза); негидролизуемый остаток (лигнин) и гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи. К гидрофобным компонентам относятся вещества, экстрагируемые органическими растворителями – битумы торфа [5]. Они состоят в основном из жиров, восков, парафинов и смол. Содержание в торфяном сырье экстрагированных соединений и их элементный химический состав колеблется в пределах 1,4...15,9 % от органической массы в зависимости от типа и вида торфа, его степени разложения и минерализации.

Природная гидрофобность торфа может снижаться или повышаться при его глубокой химической переработке. Одним из направлений переработки является термическое воздействие, которое приводит к изменению

химического состава компонентов органического вещества торфа, а именно, к увеличению содержания битумов. Причем, здесь возможно применение двух вариантов: кратковременное воздействие при температуре $T = 473 \dots 553$ К или длительное (от 2 до 4 месяцев) воздействие при $T \approx 313 \dots 343$ К [3]. При термическом разложении битумов выделяется небольшое количество твердых и более 60 % от общей массы жидких продуктов. Гуминовые кислоты при температурах близких к 373 К начинают разлагаться с выделением воды и углекислого газа. В целом при их распаде наблюдается высокий выход твердого остатка и газообразных продуктов. Образование дегтя при распаде гуминовых кислот будет зависеть от степени их окисления кислородом воздуха и присутствием в молекулах ионов железа и кальция. Это особенно актуально для торфа низинного типа, как содержащего большее количество минеральных компонентов [3-5].

Термическое разложение других соединений, относящихся к гидрофильным компонентам органического вещества торфа, также приводит к появлению дополнительных гидрофобных веществ, которые отсутствовали в исходном сырье. Но основной задачей является не только получение этих соединений, но и нанесение их на поверхность минеральных частиц с минимальными потерями. Наиболее технологичным является осуществление этого процесса без перехода к анаэробным условиям в диапазоне температур от 453 до 493 К [6]. При этом не потребуются герметизации реакторной установки, так как процесс нанесения пленочных покрытий осуществляется в обедненной кислородом среде с высоким содержанием продуктов разложения и большим количеством инертного отошающего агента – минерального дисперсного материала.

Для теоретической оценки толщины гидрофобного покрытия на минеральных частицах был изготовлен модельный образец гидрофобно-модифицированного цемента по следующей методике.

1. Методом механической классификации на вибросите были отделены частицы торфа с размером 100 мкм, который позволил в конце эксперимента удалить их из модифицируемого цемента, размер частиц которого был не более 40 мкм.

2. По методике Инсторфа предварительно было определено содержание в торфяных частицах битумных (включая термобитумы) компонентов, которое составило 6,4 %.

3. Из частиц цемента и размолотого торфа была изготовлена смесь, в которой концентрация органического вещества составила 3 % по массе.

4. Полученная смесь подверглась процессу активации по запатентованной методике.

5. После активации, фракция торфа была удалена из смеси методом виброгрохочения.

б. Таким образом, был получен цемент, модификацию частиц которого обеспечивали только жидкие продукты разложения (жидкие битумные компоненты).

Исходя из вышеуказанных условий, рассчитаем толщину битумной пленки на частицах цемента (расчет производится на 1 кг цемента, принимаем шаровидную форму частиц цемента и торфяной добавки).

Удельная поверхность цемента составляет $S_{\text{уд.цем}} = 350 \text{ м}^2/\text{кг}$.

Площадь поверхности одной частицы цемента (при диаметре частицы 40 мкм)

$$S_{\text{част}} = 4\pi r^2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-5})^2 = 5,02 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2.$$

Количество частиц в одном килограмме

$$n_{\text{час}} = \frac{S_{\text{уд.цем}}}{S_{\text{част}}} = \frac{350}{5,02 \cdot 10^{-9}} \approx 70 \text{ млрд.}$$

Примерное количество частиц гидрофобной добавки при ее 3 % содержании составляет 0,13 млрд. (определено по соотношению объемов частиц и концентрации).

Объем одной частицы добавки

$$V_{\text{част.доб.}} = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (5 \cdot 10^{-5})^3 = 5,23 \cdot 10^{-13} \text{ м}^3.$$

Суммарный объем частиц добавки составляет

$$\sum V_{\text{част. доб.}} = 5,23 \cdot 10^{-13} \cdot 0,13 \cdot 10^9 = 6,8 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3.$$

Выход битумов составляет 6,4 %, т. е.

$$\sum V_{\text{част. бит.}} = 0,064 \cdot 6,8 \cdot 10^{-5} = 4,35 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3.$$

Таким образом, толщина битумной пленки при условии формирования сплошного покрытия на всей поверхности цементных частиц составит

$$h_{\text{пл}} = \frac{4,35 \cdot 10^{-6}}{350} = 0,012 \cdot 10^{-6} \text{ м} = 12 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 12 \text{ нм}.$$

Известно, что битумы являются олеофильной дисперсной системой с элементарной структурной единицей – мицеллой, состоящей из конденсированного асфальтенового ядра со стабилизирующей пленкой смол. Смолы придают битуму вязкость и пластичность [3]. Полученное расчетное значение толщины пленки очень близко к размеру агрегатов асфальтеновых комплексов – 2,2...10 нм. При условии внесения меньшего количества торфяной добавки толщина пленки будет уменьшаться, однако наименьшая экспериментально подтвержденная концентрация, при которой начинает проявляться эффект гидрофобизации, составляет 0,5 % (ожидаемая толщина пленки – около 2 нм).

Для создания целостной картины образования сплошных пленочных покрытий на минеральном материале был проведен ряд экспериментов с использованием растрового электронного микроскопа JSM-7001F с катодом Шоттки (термополевая эмиссия) [7]. Применение такого оборудования позволяет проводить исследование структурно-химических особенностей твердых образцов, пригодных для изучения в высоком вакууме в режимах SEI, COMPO, TOPO, Shadow. Разрешение на эталонном образце Au в режиме SEI составляет 1,2 нм. Кроме того проводился анализ образцов в точке (3 мкм) с распределением химических элементов по линии или площади с использованием EDS-спектрометра в диапазоне элементов от C до U. Для изготовления аншлифов использовался прецизионный отрезной станок ISOMET 4000. Затем образцы заливались эпоксидной смолой в вакууме, после чего аншлифы полировались на автоматической шлифовально-полировальной машине Phoenix BETA фирмы Buehler с использованием специальных тканей и алмазных суспензий.

Анализ снимков контрольных частиц портландцемента до и после процесса термического нанесения на них битумных пленок, извлекаемых из торфа, позволил обнаружить качественные изменения в распределении химических элементов на их поверхности после обработки. О наличии органической пленки на поверхности цементных зерен свидетельствует чрезвычайно высокое содержание углерода, который изначально не входит в состав цементного клинкера и гипса [7]. Причем допускается попадание углерода на поверхность минеральных частиц с органической пылью (например, из окружающего воздуха), а также в процессе поглощения цементным зерном углекислого газа. Но в таком случае его содержание должно быть минимальным – ниже содержания основных химических элементов цементного клинкера (Ca, Si, O, Fe, Mg, Al). Анализ относительного изменения содержания элементов по линии сканирования (3 мкм) позволил установить, что количество углерода в приповерхностном слое при переходе от одного минерального зерна к другому увеличивается от 3 до 9 раз. Причем интенсивность распределения углерода сопоставима по величине с основными элементами цементного клинкера – кальцием, кремнием и алюминием. Характерной особенностью является прямо противоположный (по отношению к C) характер изменения содержания кальция и кремния. Их содержание уменьшается от 1,5 до 2,5 раз. Содержание алюминия при обработке практически не изменяется.

Таким образом, реализация разработанного метода термического нанесения сплошных пленочных покрытий позволяет получить гидрофобно-модифицированный модельный цемент. В результате формирования на цементных частицах гидрофобных оболочек из сорбированных жидких смолистых продуктов пиролиза и твердых компонентов органического веществ-

ва, материал приобретает высокие водоотталкивающие свойства по отношению к жидкой, а также парообразной влаге.

Для оценки слеживаемости контрольный и гидрофобно-модифицированные образцы цемента в чашках Петри помещались в эксикатор над поверхностью воды и хранились при относительной влажности воздуха $\varphi = 100\%$ и температуре $T = 293\text{--}298\text{ К}$. Приращение массы при хранении определялось на аналитических весах с точностью измерения до $0,0001\text{ г}$. Результаты экспериментов по кинетике сорбции пара свидетельствуют о том, что в течение первых суток общие закономерности процесса в контрольном и гидрофобно-модифицированных образцах примерно одинаковы. Со вторых суток, контрольный образец цемента начинает интенсивно набирать влагу, и на седьмые сутки значение его паропоглощения достигает $3,32\%$. В модифицированных цементах эта величина колеблется в районе 1% . Если проанализировать кинетическую зависимость на протяжении более длительного промежутка времени, то у контрольного образца прослеживается увеличение поглощения пара до 26% (50 суток) и сравнительно незначительный рост этого показателя в течение следующих 80 суток с тенденцией к стабилизации процесса. Такой характер поглощения свидетельствует о том, что около 25% пара (воды) из общих $34,4\%$ химически связывается с минеральным вяжущим с осуществлением процесса гидратации. В гидрофобно-модифицированных образцах количество сорбированной влаги уменьшается в $1,75\text{--}22$ раза в зависимости от концентрации гидрофобного модификатора. Но она относится к категории физико-химически связанной влаги, удалить которую можно высушиванием образцов при температуре $T = 378\text{ К}$. Контрольный образец при сушке уменьшил массу только с $34,4$ до $25,5\%$; а гидрофобно-модифицированные – (1%) с 19 до $14,5\%$; (2%) с $2,66$ до $0,012\%$; (3%) с $2,54$ до $0,009\%$ и (4%) с $2,25$ до $0,006\%$. После этого модифицированные цементы практически полностью восстанавливают свои свойства. Причем, они и без дополнительной сушки могут применяться для получения строительных растворов. Однако этот эксперимент позволяет установить, что пленочное покрытие не допускает парообразную влагу к зернам минерального вяжущего. Она, вероятнее всего, находится в пористом пространстве, не используется в гидратационных процессах и при последующей сушке полностью удаляется.

Необходимо отметить, что наличие битумных пленок нанометрового размера на цементных частицах не приводит к их слипанию (что проявляется у нефтяных битумов), а, наоборот, повышает сыпучесть порошка. Это связано с тем, что у нефтяных битумов сильно развита коагуляционная структура и мало кристаллических включений [4]. Их структура представлена глобулярными ассоциированными мицеллами. В битумах же,

извлеченных из торфа сильно развита кристаллическая структура, состоящая из восков и парафинов, которые образуют структурный каркас из сростков кристаллов. Подобное структурообразование определяет специфические свойства торфяных битумов – жесткость, небольшую эластичность и хрупкость.

Для оценки природы взаимодействий пленочных покрытий с минеральной составляющей была проведена серия экспериментов с использованием инфракрасной спектроскопии [7]. Исследования проводились при комнатной температуре в диапазоне от 400 до 5000 см^{-1} с использованием ИК Фурье-спектрометра Bruker IFS 113v со спектральным разрешением 2 см^{-1} . В экспериментах измерялись спектры пропускания и диффузного отражения ИК-излучения. Для измерения спектров пропускания тонкий слой цемента наносился на подложку KBr, а для измерения спектров диффузного отражения массивный объем порошка цемента насыпался в специальную чашку, которая помещалась в приставку диффузного отражения. Измерялся свет, рассеянный порошком в широком диапазоне углов распространения световых пучков. В обеих методиках измерения выполнялись в вакуумированном спектрометре для устранения влияния паров воды и углекислого газа окружающей атмосферы.

Анализ результатов экспериментов позволил установить, что в процессе обработки цемента гидрофобно-модифицирующими битумами торфа наблюдаются изменения спектров в области С-Н (около 2900 см^{-1}) и О-Н (около 3500 см^{-1}) колебаний. При этом не было обнаружено линии 1034 см^{-1} , которая является следствием С-ОН колебаний, отчетливо проявляющихся в компонентах торфяного модификатора. Важным результатом является также и то, что структура линий О-Н колебаний цемента (около 3500 см^{-1}) радикально отличается от таковой в воде и в торфяных частицах. По-видимому, в этом случае ОН-комплексы встроены в кристаллические решетки исследуемых материалов (контрольный и экспериментальные образцы). Взаимодействие между дисперсной фазой минеральных частиц цемента и молекулами органической пленки осуществляется путем образования водородных связей поверхностных силанольных групп (Si-OH) частиц цемента с кислородсодержащими группами. Например, SiOH \cdots O(H)C, COH \cdots O(H)Si, SiOH \cdots O=C. Дисперсионное неспецифическое (ванн-дер-ваальсовое) взаимодействие, также вносит определенный (но незначительный) вклад в энергию адгезии системы «цемент – пленка». Ковалентных связей при адсорбции пленок на поверхности дисперсной фазы цемента не образуется (такими связями, например, могли бы быть Si – O – C связи или координационные связи с атомами алюминия Al←O(H)C).

Это подтверждает отсутствие каких-либо новых линий в ИК- и КР-спектрах модифицированных цементов по сравнению со спектрами входящих в их состав компонентов [7].

Таким образом, при использовании модифицированных цементов по прямому назначению (приготовление вяжущих строительных растворов) при механическом воздействии на них (перемешивание) частицы и дискретные пленочные покрытия добавки достаточно легко удаляются с поверхности частиц минеральных вяжущих компонентов, обеспечивая тем самым их нормальную гидратацию и твердение раствора.

Литература

1. Тейлор Х.Ф.У. Химия цемента. М: Мир, 1996. 560 с.
2. Марков В.Д., Оленин А.С., Оспенникова Л.А. Торфяные ресурсы мира. М.: Недра, 1988. 383 с.
3. Смольянинов С.И., Маслов С.Г. Термобрикети́рование торфа. Томск, 1975. 108 с.
4. Физико-химические основы технологии торфяного производства / И.И. Лиштван, А.А. Терентьев, Е.Т. Базин, А.А. Головач. - Мн.: Наука и техника, 1983. 232 с.
5. Раковский В.Е., Каганович Ф.Л., Новичкова Е.А. Химия пирогенных процессов. Мн.: АН БССР, 1959. 208 с.
6. Мисников О.С. Физико-химические основы гидрофобизации минеральных вяжущих материалов добавками из торфяного сырья // Теоретические основы химической технологии, 2006. Т. 40. № 4. С. 455-464.
7. Мисников О.С. Исследование свойств портландцемента, модифицированного гидрофобными добавками на основе торфа // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2013. № 8. С. 35-43.

УДК 622.331

ПРИМЕНЕНИЕ УНИВЕРСАЛЬНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ ДОБЫЧИ ТОРФА

Федотова С.А.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск

Рассмотрена возможность и целесообразность применения универсальной техники для добычи торфа. Приведен рекомендуемый комплект машин и представлены расчеты основных технологических параметров.

В настоящее время использование торфа в Республике Беларусь осуществляется по пяти основным направлениям: топливно-энергетическое, сельскохозяйственное, химико-технологическое, бальнеологическое и медицинское, природоохранное. Государственная программа «Торф» предусматривает увеличение его добычи в 2 - 2,5 раза с доведением ее до 6,5-7,5 млн. т в год для обеспечения потребностей народного хозяйства в торфяной продукции [1]. Основным способом использования торфа в сельском хозяйстве является его компостирование с целью получения высокопитательных органических удобрений. Для обеспечения бездефицитного баланса гумуса в пахотных почвах в Республике Беларусь