

УДК 541.18.02/.025:553.972

СТРУКТУРА И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ВЕРХОВОГО ТОРФА ПРИАРКТИЧЕСКИХ ТЕРРИТОРИЙ**Орлов А.С., Пономарева Т.И., Селянина С.Б., Труфанова М.В., Парфенова Л.Н.***Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики РАН, Архангельск,**e-mail: alseror@yandex.ru*

В настоящее время обострились вопросы, связанные с устранением негативного влияния нефтедобычи и нефтепереработки на состояние окружающей среды, поскольку наблюдающийся рост потребления нефтепродуктов сопровождается повышением риска их разливов и утечек. Наиболее эффективный и доступный метод быстрого сбора нефти при аварийных разливах – применение различных сорбентов. В последнее время широкое применение в промышленности находят сорбенты на основе возобновляемого и медленно возобновляемого сырья. В Архангельской области наиболее перспективным видом такого сырья является верховой торф низкой степени разложения, обладающий рыхлой ячеистой и высокопористой структурой. С точки зрения безопасного природопользования, привлекательно, что, являясь сорбентом природного происхождения, торф не дает экологической нагрузки на биогеоценозы. Данный факт имеет особое значение в условиях низкой устойчивости приарктических биогеоценозов к антропогенному воздействию и слабой способности к самовосстановлению.

Ключевые слова: верховой торф, групповой компонентный состав, структура торфа, пористость торфа, степень набухания, нефтеемкость

STRUCTURE AND SORPTION PROPERTIES OF HIGH-MOOR PEAT OF SUBARCTIC TERRITORIES**Orlov A.S., Ponomareva T.I., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Parfenova L.N.***Federal Center for Integrated Arctic Research of Russian Academy of Sciences, Arkhangeisk,**e-mail: alseror@yandex.ru*

Nowadays the issues related to elimination of negative influence on the environment of oil production and processing become more acute, since the growing consumption of petroleum products is accompanied by an increase of the risk of spills and leaks. The most effective and affordable method for the rapid collection of oil in case of emergency spills is the use of different sorbents. Lately sorbents on the base of renewable and slowly renewable raw materials have found wide application in the industry. In the Arkhangelsk region the most promising form of such a raw material is peat moss with low degree of decomposition, having loose cellular and highly porous structure. From the point of view of safe environmental management, it is attractive that peat does not give the environmental impact on the ecosystems as a sorbent of natural origin. This fact is of particular importance for subarctic ecosystems because of their low resistance to human activities and weak capacity to self-regeneration.

Keywords: high-moor peat, group chemical composition of peat, peat structure, porosity of peat, the degree of swelling, the oil capacity

Торф – природный возобновляемый источник органических соединений. В мире стабильно растет разработка торфяных месторождений и производство разнообразной торфяной продукции [14]. В России сосредоточено от 40 до 60 % мировых запасов этого ценного природного сырья [4], в том числе, в европейской части – треть из них, причем около 70 % приходится на торф верхового типа [11].

В настоящее время активно обсуждаются направления промышленного освоения ресурсов арктических и приарктических территорий России. В Архангельской области, занимающей в Северном экономическом районе второе, после Вологодской области, место по объему торфяных ресурсов, общая площадь болот насчитывает 5,8 млн га. Из них 1,2 млн га в той или иной степени изучены в процессе разведки

торфяного фонда Архангельской области. Среди изученных болот 73 % относятся к верховому типу, 8 % – к переходному и 19 % – к низинному [8]. Это ставит технологии переработки верхового торфа одними из наиболее перспективных для создания новых промышленных производств на Севере РФ.

Уникальные свойства торфа определяются как его составом, так и структурными особенностями его матрицы, формирующимися в результате специфической биогеотрансформации растительных остатков в условиях повышенной влажности и недостатка кислорода. Поэтому торф представляет собой природный нанокompозит, полимерная матрица которого относится к гетеропористым системам, включающим в себя макро- и микроструктуры. Макроструктура торфа обусловлена образу-

щимися из растительных остатков структурами переплетения, уровень развития которых определяется глубиной биотрансформации торфообразователей. Микропористость торфа связана с образованием аморфных надмолекулярных структур агрегативной природы на основе гуминовых веществ и углеводного комплекса торфа, включающих также волокна, обрывки растительных тканей разной дисперсности, битумы и минеральные включения. Коагуляционный тип микроструктуры торфа указывает на применимость к торфяным системам правила динамического дисперсионного равновесия. Элементы микроструктуры различной степени компактности (в зависимости от природы торфа, энергии и характера межмолекулярных сил) находятся в подвижном равновесии и заполняют ячейки порового пространства макроструктуры [7]. Гетеропористость торфяной природной матрицы и наличие разнообразных функциональных групп у ее компонентов позволяет ожидать высоких сорбционных свойств по отношению к разнообразным поступающим из внешней среды соединениям, то есть рассматривать торф как геосорбент. В ряде работ отмечается способность торфа удерживать многие неорганические и органические поллютанты, в том числе компоненты ракетного топлива [13], нефть и нефтепродукты [12]. Представляется закономерной взаимосвязь структуры полимерной матрицы торфа и её свойств, в частности, сорбционных. Однако исследователями уделено этому вопросу недостаточно внимания, а для Северо-Арктического региона даже исследования отдельных аспектов этой проблемы носят единичный характер [9]. Низкая степень разложения верхового торфа, сформированного в условиях холодного климата, позволяет ожидать развитой капиллярно-пористой структуры, соответственно, высокой сорбционной емкости к тем загрязнителям, связывание которых протекает за счет физической адсорбции.

Высокая сорбционная способность торфа важна как с точки зрения природного барьера на пути миграции вредных и опасных соединений, так и возможности получения промышленных сорбентов. Привлекательно, что, являясь продуктом природного происхождения, торф сам по себе не оказывает экологической нагрузки на элементы окружающей среды. Данный факт имеет особое значение в условиях низкой устойчивости приарктических

биогеоценозов к антропогенному воздействию и слабой способности к самовосстановлению. По данным исследователей из СибНИИСХиТ [3], нативные микробные и грибные сообщества торфа в условиях умеренно-континентального климата обеспечивают разложение и иммобилизацию поллютантов, что отчасти решает проблему утилизации отработанного сорбента. К сожалению, для торфа приарктических территорий России подобных исследований не проводилось, однако, можно ожидать протекания сходных процессов.

Наиболее важной в настоящее время, с точки зрения сохранения устойчивости экологических систем и устранения вредного влияния транспорта и различных отраслей промышленности на окружающую среду, представляется проблема сорбции нефти и нефтепродуктов [10, 15]. Данное исследование посвящено изучению структуры и нефтесорбции верхового торфа приарктических территорий России.

Материалы и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали репрезентативный интегральный образец верхового торфа мохового типа, отобранный с глубины 25–75 см на территории грядово-мочажинного комплекса Иласского болотного массива (Архангельская обл., Приморский район), который является характерным представителем торфяников прибалтийской провинции – типа, занимающего значительные площади в Архангельской и смежных с ней областях. Основное растение-торфообразователь – сфагнум.

Определение степени разложения проводилось визуальным методом, который заключается в определении относительной площади, занятой бесструктурной частью при рассмотрении тонкого разжиженного слоя торфа на предметном стекле через микроскоп. Для исследования структурной организации на микроуровне водный препарат торфа рассматривали и фотографировали при помощи лабораторного микроскопа Axio Scope A1 (Zeiss) в комплекте с цифровой камерой Canon G10.

Для выполнения остальных исследований образец торфа высушивали на воздухе при комнатной температуре и просеивали на сите с диаметром отверстий 2 мм.

Оценку группового химического состава образца торфа проводили согласно методике, подробно описанной в [15]. Насыпную плотность торфа определяли в воздушно-сухом состоянии по ГОСТ 13673-2013 [2]. Оценку открытой пористости торфа осуществляли по методу жидкостенасыщения (метод Преображенского) [5]. Результаты представлены в таблице.

Запись электронных спектров щелочных растворов биополимеров гумусовой природы концентрацией 25 мг/л проводили на спектрофотометре UV-1800 (SHIMADZU, Япония) в кварцевых кюветках (1 см) в диапазоне длин волн λ от 250 до 500 нм с шагом сканирования 0,5 нм и скоростью сканирования 5 нм/с.

Оценку влагоемкости и нефтеемкости верхового торфа проводили весовым методом [6].

Компонентный состав и физико-химические характеристики верхового торфа

Показатель	Значение	Структура
Глубина отбора, см	25–75	
Степень разложения, %	7–12	
Насыпная плотность, кг/м ³	54,0 ± 2,7	
Пористость, %	62,5 ± 3,1	
Зольность, %	2,3 ± 0,1	
Массовая доля групповых компонентов, % ОВ*		
Экстрактивные вещества	1,5 ± 0,1	
Биополимеры гумусовой природы	13,7 ± 0,7	
Гуминовые кислоты	12,6 ± 0,6	
Фульвокислоты	1,19 ± 0,1	
Легкогидролизуемые вещества	54,9 ± 2,7	
Трудногидролизуемые вещества	14,5 ± 0,7	
Лигнин Классона	15,3 ± 0,8	

1 – неразложившиеся остатки растений-торфообразователей (лигно-углеводный каркас торфа)
2 – агрегаты, сформированные частицами гумусовой природы

Примечание. * Погрешность метода составляет не более ± 5%.

Результаты исследования и их обсуждение

Макроструктура полимерной матрицы торфа (таблица) представляет собой эластичный каркас, образованный переплетениями волокнистых остатков растений. В верховом торфе преобладают фрагменты сфагнума с примесью частиц травянистых растений. Ячейки микроструктуры торфа в ходе постепенной гумификации растительных остатков заполняются частицами агрегативной природы, образовавшимися на основе гуминовых веществ и углеводно-го комплекса торфа.

Содержание биополимеров гумусовой природы в исследуемом образце торфа составило 13,7% от органического вещества. Электронный спектр поглощения водно-щелочного экстракта торфа имеет вид пологой ниспадающей кривой, на которой присутствуют незначительные максимумы поглощения при 280 и 330 нм, что указывает на присутствие в молекулах гумусовых веществ торфа (ГФК) ароматических структур (рис. 1).

Сопоставляя электронный спектр ГФК торфа и спектр препарата угольных гуминовых кислот (ГК) фирмы «Aldrich», не имеющий выраженных максимумов, можно сказать, что цепи сопряжения ароматических структур в молекулах относительно «молодых» гуматов торфа низкой степени разложения менее развиты, чем в «зрелых» ГК углей.

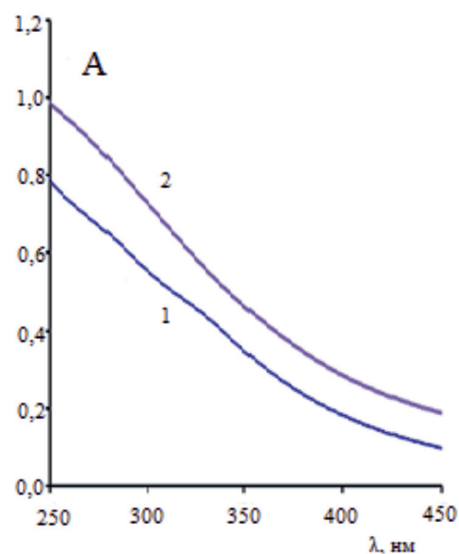


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов гуминовых веществ: 1 – ГФК торфа; 2 – гуминовые кислоты «Aldrich»

Исследования динамики процесса набухания воздушно-сухого торфа в воде, показали, что состояние максимальной степени набухания его полимерной матрицы достигается за 35–40 минут и составляет (1450 ± 70)%. Полученные результаты согласуются с литературными данными и характерны для верховых торфов мохового типа низкой степени разложения [15]. Сопоставляя полученные результаты со

значениями максимальных степеней набухания низинных и переходных торфов (325–400 %) [10], можно сказать, что верховой торф может поглощать заметно больше воды, чем низинный и переходный, что обусловлено более низкой степенью разложения и сохранением его капиллярно пористой структуры.

Наличие высокопористой структуры объясняет также высокую сорбционную емкость малоразложившегося верхового торфа к фракциям нефтепродуктов, причем наиболее эффективно происходит связывание малоподвижных фракций, таких как мазут, менее эффективно связываются легкоподвижные и летучие фракции, например бензин (рис. 2).

Анализ полученных данных указывает на то, что в процессе связывания нефтепродуктов полимерной матрицей торфа преобладает механизм физической сорбции. При этом сорбционная емкость испытуемого образца верхового торфа мохового типа (по ке-

росину) составляет 7,2 г/г, что сопоставимо с такими промышленными сорбентами на основе торфа, как «Peat-Sorb» (4,0–7,0 г/г) и «Сибсорбент» (2,2–8,0 г/г) [1] (рис. 3).

Таким образом, полученные результаты настоящего исследования сводятся к следующему:

1. Верховой торф низкой степени разложения месторождения Брусовица (Приморский район Архангельской области) обладает рыхлой ячеистой и высокопористой структурой, которая частично наследуется от растений-торфообразователей, а также формируется в ходе постепенной биодegradации и гумификации структурообразующих компонентов.

2. Малоразложившийся верховой торф приарктических территорий РФ обладает высокой сорбционной емкостью к нефтепродуктам, что делает его перспективным видом сырья для получения эффективных легкоутилизируемых нефтесорбентов.

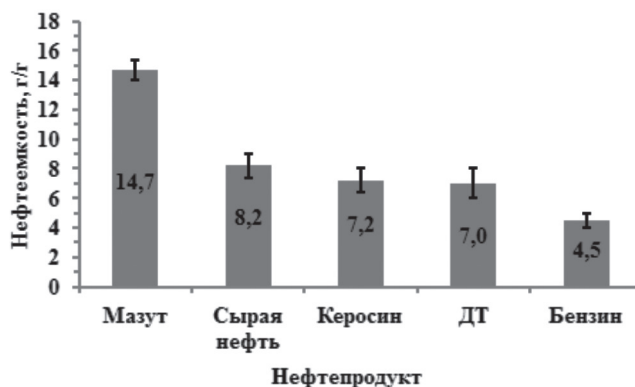


Рис. 2. Сорбционная емкость верхового торфа к различным фракциям нефтепродуктов

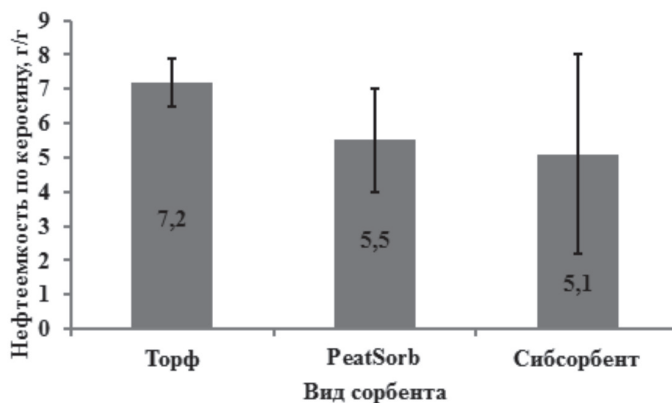


Рис. 3. Сорбционная емкость верхового торфа и некоторых промышленных сорбентов

Авторы выражают благодарность д.с.-х.н., в.н.с. М.В. Сурсо за помощь в выполнении исследований структуры торфа на микроуровне.

Исследование выполнено при финансовой поддержке ФАНО России (тема № 0410-2014-0029) и Министерства образования и науки Архангельской области (проект № 09-2016-04а) с использованием оборудования ЦКП КТ РФ-Арктика (ИЭПС, ИФПА УрО РАН).

Список литературы

1. Веприкова Е.В., Терещенко Е.А., Чесноков Н.В., Кузнецов Б.Н. Использование бересты коры березы для получения сорбционных материалов [Текст] // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2012. – Т. 2. № 5. – С. 178–188.
2. ГОСТ 13673-2013 Торф фрезерный. Метод определения насыпной плотности. Введ. 2015 – 01 – 01. – М.: Стандартинформ. 2014. – 8 с.
3. Добровольская Т.Г., Головченко А.В., Звягинцев Д.Г. Функционирование микробных комплексов в верховых торфяниках – анализ причин медленной деструкции торфа. [Текст]. – М.: Товарищество научных изданий КМК, 2013. – 128 с.
4. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. Версия 1.0 // Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева Россельхозакадемии. [Текст]. – М., 2014 – С. 768.
5. Иванов М.К., Калмыков Г.А., Белохин В.С. Петрофизические методы исследования кернового материала [Текст], учебное пособие в 2 книгах. Кн. 2: Лабораторные методы петрофизических исследований кернового материала. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 2008. – 113 с.
6. Испирян С.Р. Разработка методики комплексной оценки поглощения торфом нефтемаслопродуктов [Текст]: дис...канд. техн. наук. – Тверь, 2001. – 151 с.
7. Копаница Н.О., Ковалева М.А. Особенности структур торфа как сырья для производства строительных материалов [Текст] // Вестник ТГАСУ. – 2013. – № 1. – С. 119–124.
8. Косов В.И., Беляков А.С., Белозеров О.В., Гогин Д.Ю. Торф (ресурсы, технологии, геоэкология). [Текст]. – СПб., 2007. – 452 с.
9. Кузнецова И.А., Боголицын К.Г., Бойцова Т.А., Паламарчук И.А., Ларионов Н.С., Бровко О.С. Сорбционные свойства и модификация торфяных гуминовых кислот [Текст] // Вестник САФУ, серия «Естественные науки». – 2013. – № 1. – С. 37–42.
10. Парфенова Л.Н., Селянина С.Б., Труфанова М.В., Боголицын К.Г., Орлов А.С., Мальцева Е.В., Соколова Т.В. Компонентный состав и структурная организация торфа болотных массивов Европейского севера России [Текст] // Вестник САФУ, серия «Естественные науки». – 2014. – № 4. – С. 143–154.
11. Соколов О.М., Ивко В.Р. Торфяные ресурсы Архангельской области и их использование. [Текст]. – Архангельск: РИО АГТУ, 2000. – 37 с.
12. Томсон А.Э., Наумова Г.В. Торф и продукты его переработки. – Мн.: Бел. Наука, 2009. – 280 с.
13. Ульяновский Н.В., Покрышкин С.А., Косяков Д.С., Кожевников А.Ю., Ивахнов А.Д., Боголицын К.Г. Хромато-масс-спектрометрическая идентификация продуктов трансформации 1,1-диметилгидразина в торфяной почве [Текст] // Химия растительного сырья. – 2012. – № 3. – С. 181–187.
14. International Peatland Society: Peatlands International magazine [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.peatsociety.org/>.
15. Parfenova L.N., Selyanina S.B., Trufanova M.V., Bogolitsyn K.G., Orlov, A.S., Volkova N.N., Ponomareva T.I. and Sokolova, T.V. Influence of climatic and hydrological factors on structure and composition of peat from northern wetland territories with low anthropogenic impact [Text] // Science of the Total Environment. – 2016. – № 551–552. – P. 108–115.