

УДК 662.818.2

DOI: 10.15372/KhUR2022402

EDN: ESYSIR

Криогели для решения экологических проблем на нарушенных территориях горнодобывающих карьеров

Л. К. АЛТУНИНА, В. Н. МАНЖАЙ, М. С. ФУФАЕВА

Институт химии нефти СО РАН,
Томск (Россия)

E-mail: maria81@ipc.tsc.ru

Аннотация

Из двухкомпонентного раствора поливинилового спирта в воде после проведения цикла замораживания-оттаивания были сформированы эластичные криогели каучукоподобной консистенции. Интерес к таким экологически безопасным полимерным криоструктуратам с присущими им вязкоупругими (эластичными) свойствами обусловлен их перспективностью в качестве конструкционных материалов в нефтедобывающей и строительной индустрии. Для практического применения предложены составы и способы формирования криогелей, содержащие в качестве дисперсной фазы частицы грунта или мелкодисперсного угля, а также эмульгированные отходы минерального масла. Исследованы реологические свойства полимерного раствора и прямой эмульсии на его основе, упругие и гидроизоляционные свойства наполненных криогелей. Показано, что материалы на основе многокомпонентных криогелей обладают повышенной упругостью и хорошими гидроизоляционными свойствами и их можно использовать для создания противофильтрационных экранов в гидротехнических сооружениях. После проведения криоструктурирования суспензии мелкодисперсного угля в водном растворе поливинилового спирта были получены образцы криогелей, а после их сушки – топливные брикеты с высокими физико-механическими и энергетическими характеристиками, которые могут применяться в бытовых и производственных целях. Для решения экологических проблем предложена методика рекультивации почв и создания устойчивого растительного покрова на территории горнодобывающих объектов.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, криогель, упругость, уголь, экология

ВВЕДЕНИЕ

Добыча угля ведется в 25 субъектах Российской Федерации. Самым крупным поставщиком угля является Кузбасс. Наиболее перспективной технологией считается добыча угля открытым способом, поскольку она имеет высокую производительность и низкую себестоимость [1]. Однако открытый способ добычи угля оказывает негативное воздействие на окружающую среду, загрязняет атмосферный воздух и водные объекты, нарушает почвенный слой и является источником образования огромного количества отходов, при перемещении и складировании которых происходит формирование техногенных массивов [2, 3].

Для предотвращения переноса угольной и грунтовой пыли и уменьшения содержания респираторных частиц в пылевом аэрозоле обычно проводят процедуры увлажнения [4]. Для борьбы с загрязнением грунтовых вод и водоемов устанавливают очистные сооружения [5]. Запатентованы способы утилизации мелкодисперсных некондиционных отходов угледобывающих предприятий, в которых в качестве связующего компонента применяются токсичные вещества [6]. Однако перечисленные выше способы малоэффективны, поэтому актуальной является разработка новых методов для решения экологических проблем на горнодобывающих предприятиях.

Для защиты атмосфера и гидросферы, а также для утилизации отходов на угледобывающих объектах могут применяться криогели, формируемые на основе водного раствора поливинилового спирта (ПВС).

Цель работы – разработка составов криогелей и методов их применения для защиты и восстановления почв, водоемов, а также для утилизации отходов на угледобывающих предприятиях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Водные растворы ПВС обладают специфической особенностью: после цикла замораживания раствора при температурах ниже 0 °С и последующего оттаивания замороженного образца в области положительных температур они переходят из вязкотекучего состояния в упругое полимерное тело (криогель), способное к большим обратимым деформациям [7]. С каждым последующим циклом криообработки прочность криогелей увеличивается, они нетоксичны и экологически безопасны для окружающей среды [8, 9].

В качестве наполнителя в криогели применяли частицы мелкодисперсного грунта и угля, а также отработанное минеральное масло (индустриальное).

В работе использовали водные растворы ПВС (марка 1799, АО “Химреактив”, Россия) с молекулярной массой $\sim 150 \cdot 10^3$, который содержит в полимерной цепи не более 1 % остаточных О-ацетильных групп. Динамическую вязкость двухкомпонентных растворов ПВС (полимер – вода) измеряли с помощью ротационного вискозиметра “Реотест-2” (Mettingen, Германия) в широком диапазоне скоростей сдвига ($3\text{--}1300 \text{ с}^{-1}$).

Для формирования двухкомпонентных (ПВС – вода) и наполненных криогелей водным раствором полимера пропитывали грунт или мелкодисперсные частицы угля. Введение в полимерный раствор эмульгированного минерального масла и последующее криоструктурирование многокомпонентной эмульсии способствует формированию криогелей с гидрофобными свойствами. Приготовление эмульсий проводили с помощью роторного диспергатора Ultra-Turrax T18 (IKA, Германия, время диспергирования 5–10 мин, скорость вращения ротора диспергатора 15 000–18 000 об/мин). Водный раствор ПВС (5–10 мас. %), суспензию или эмульсию помещали в цилиндрические ячейки и замораживали при температуре –20 °С в течение 20 ч, затем размораживали в течение 4 ч при температуре 20 °С.

Цикл замораживания-оттаивания повторяли несколько раз.

Сформированным эластичным образцам криогелей на лабораторной установке, описанной в работе [10], в основе которой лежит модель Максвелла, задавали деформацию сжатия (γ) и измеряли упругое напряжение (P), возникающее в материале. Далее по формуле Гука ($P = E\gamma$) рассчитывали модуль упругости (E , кПа).

Температуру плавления ($T_{\text{пл}}$, °С) криогелей различного состава измеряли с помощью прибора Stuart Melting Point Apparatus SMP 30 (Stuart, Великобритания).

Гидроизоляционные свойства криогелей ПВС, наполненных минеральным маслом, оценивали в лабораторной установке [11] по величине предельного градиента давления, который выдерживает блокирующий экран криогеля, наполненный грунтом.

Сушили наполненные криогели при температуре 20 °С до постоянной массы в сухом остатке.

Исследование механических свойств высушенных криогелей проводили на универсальной испытательной машине Devotrans GP (Devotrans, Турция) при постоянной скорости деформации 0.01 мм/мин.

Теплоту сгорания топливных брикетов исследовали с использованием термоанализатора STA 449C Jupiter (Netzsch, Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для реализации оптимального способа получения криогелей необходима информация о реологических особенностях поведения исходного раствора ПВС и эмульсии на его основе. На рис. 1 представлены результаты исследований зависимости динамической вязкости от скорости сдвига при 20 °С.

Из полученных зависимостей следует, что водный раствор ПВС проявляет ярко выраженные неньютоновские свойства, введение дисперсии жидкого гидрофобного наполнителя в раствор полимера сопровождается более заметным проявлением этих свойств.

Введение дисперсных наполнителей в виде грунта, угля или минерального масла в исходный раствор ПВС и последующее проведение цикла замораживания-оттаивания приводит к формированию наполненных криогелей, обладающих высокой упругостью и хорошей адгезией к наполнителю.

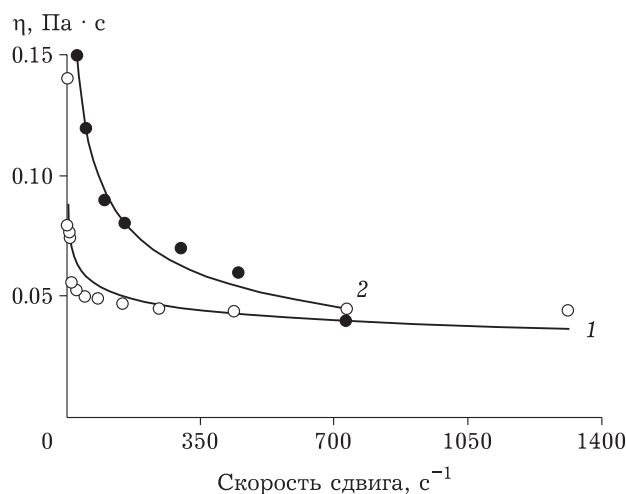


Рис. 1. Зависимость динамической вязкости (η) от скорости сдвига при 20 °С: 1 – двухкомпонентного раствора ПВС с концентрацией 5 мас. %; 2 – эмульсии, состоящей из 5 мас. % ПВС и 20 мас. % минерального масла.

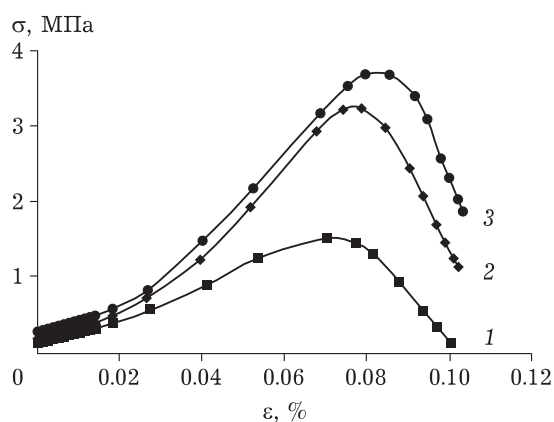


Рис. 3. Зависимость напряжения (σ) от деформации (ϵ) сухих образцов: 1 – криогель, наполненный грунтом; 2 – криогель, наполненный углем; 3 – криогель, наполненный песком.

На рис. 2 представлены результаты измерения модуля упругости криогелей в зависимости от числа циклов криогенного воздействия. Видно, что увеличение числа циклов криообработки и наличие дисперсных частиц в матрице криогеля способствуют значительному увеличению упругих свойств криогеля по сравнению с двухкомпонентным криогелем (вода – ПВС), содержание полимера в котором составляет 5 мас. %. Значения модуля упругости зависят от вида наполнителя.

Исследования температуры плавления криогелей показали, что для всех образцов, независимо от природы наполнителя, она составляет ~70 °С.

Гидродинамическими испытаниями, проведенными на лабораторной установке для исследова-

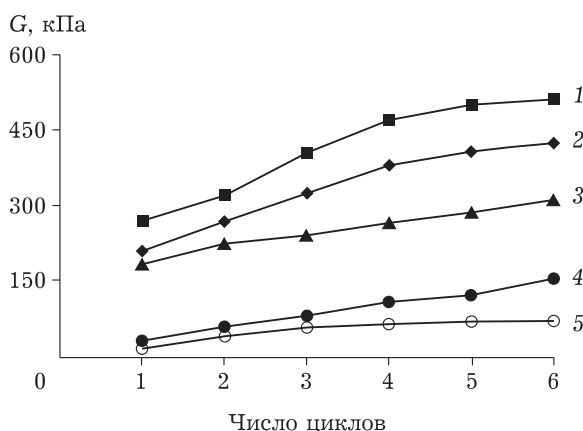


Рис. 2. Зависимость модуля упругости (G) криогелей разного состава от числа циклов замораживания-оттаивания (концентрация ПВС 5 мас. %): 1 – криогель, наполненный песком (70 %); 2 – криогель, наполненный углем (70 %); 3 – криогель, наполненный грунтом (70 %); 4 – криогель, наполненный минеральным маслом (минерального масла 20 %); 5 – двухкомпонентный криогель (вода – ПВС).

дования фильтрации жидкостей через пористые и сыпучие материалы (песок, глина), установлено, что после пропитки их полимерной эмульсией с минеральным маслом и формирования криогеля из суспензионно-эмульсионной смеси после цикла замораживания-оттаивания образуется непроницаемый для воды экран. Предельный градиент давления, до которого отсутствует фильтрация воды через экран многокомпонентного криогеля с диспергированной породой, для песка составляет 1.2 МПа/м, а для глины – 2.6 МПа/м [12].

После сушки криогелей, наполненных дисперсными твердыми ингредиентами, они переходят в прочные материалы. На рис. 3 представлены кривые прочностных характеристик высушенных образцов в координатах “деформация – напряжение”. Видно, что криогели, наполненные дисперсными частицами, достаточно прочные, что способствует формированию топливных брикетов. При транспортировке брикеты, сформированные с помощью криогелей, сохраняют форму (рис. 4).

Важной характеристикой топливных брикетов является теплота сгорания, которая составляет 28.5 МДж/кг, что сравнимо с теплотой сгорания каменного, древесного или антрацитного угля [13].

Криоструктурирование почвы не только скрепляет ее рыхлые частицы, но и не препятствует прорастанию семян многолетних трав и образованию зеленого покрова. Разработан комплексный химико-биологический метод на основе криогелей для закрепления техногенных грунтов и поддержания почвенного плодородия [14].

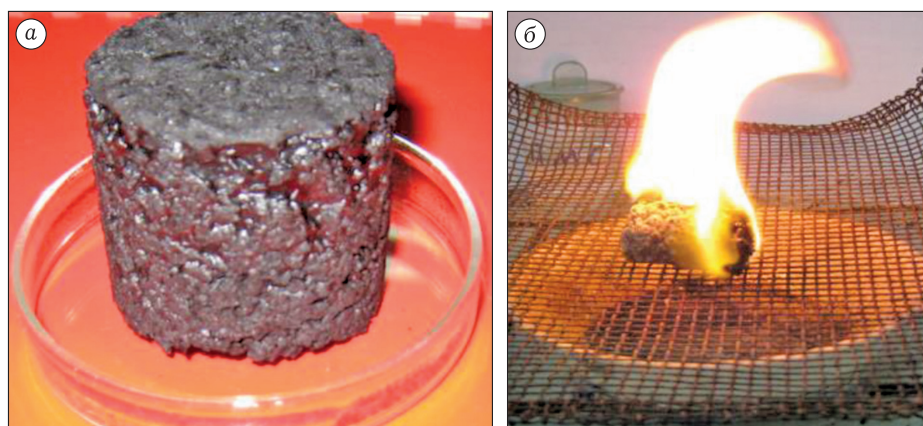


Рис. 4. а – Высушенный топливный брикет; б – горение сухого брикета.



Рис. 5. Закрепление откосов, разрушенных после зимнего периода: а – контрольный участок (не обработанный криогелем); б – опытный участок, закрепленный криогелем.

После посева семян многолетних трав и нанесения на верхний слой почвы водного раствора ПВС с концентрацией полимера не более 5 %, после проведения цикла замораживания-размораживания в естественных условиях окружающей среды (например, весной или осенью, при дневной положительной температуре, а ночной – отрицательной) в течение суток формируется в верхнем слое прочный и упругий наполненный криогель. Связывание верхнего слоя почвы полимерным раствором укрепляет грунт, тем самым предотвращает ветровую и водную эрозию, а также миграцию биогенных элементов, необходимых для роста растений. За счет водоизолирующих свойств криогеля улучшается водный режим почвы, а также теплоизоляция корне-

вых систем растений в зимний период. Таким образом, решается часть задач агрокультуры – создание оптимальных стартовых условий для прорастания семян и роста растений: влажности, аэрации, минерального и органического питания, температурного режима, защиты от выдувания ветром, размывания дождем, склевывания семян птицами. Корни посаженных многолетних растений способствуют укреплению почвы, а зеленая масса, отмирая в зимний период, повышает ее плодородие.

Полевые эксперименты проводили на территориях Томской области, Республики Хакасии, Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО), Хабаровского края и Монголии. На рис. 5 показан экспериментальный участок по укреплению

нию откосов дорог и формированию газонного покрытия пешеходной зоны в г. Лабытнанги, ЯНАО. Видно, что на контрольном участке имеются значительные разрушения, восстановление которых требует очередных затрат. Опытный участок, обработанный криогелем с семенами растений, сохранился без разрушений, и поверхность покрыта растительным покровом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Двухкомпонентные (ПВС – вода) и трехкомпонентные (ПВС – вода – масло) криогели, могут быть рекомендованы в качестве гидроизоляционных барьеров и водонепроницаемых экранов для борьбы с загрязнением грунтовых вод и водоемов.

Мелкодисперсные частицы грунта или угольной пыли, связанные в матрице криогеля, не переносятся в атмосферу воздуха, тем самым частично решается экологическая проблема региона.

Топливные брикеты, сформированные из мелкодисперсных отходов угледобывающих предприятий методом криоструктурирования с последующей сушкой, можно использовать в качестве полноценного топлива в бытовых и производственных целях. Представленная методика решает проблему утилизации накопленных отходов.

Для рекультивации отвала и создания растительного покрова можно использовать методику криоструктурирования почвы с высадкой семян многолетних растений. Решение проблемы восстановления экосистем в местности с горнодобывающей промышленностью путем рекультивации и восстановления биологической продуктивности почв имеет не только экологическую направленность, но и ярко выраженное социально-экономическое значение.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (НИОКТР № 121031500048-1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Попов В. Б., Голик А. С., Дружинин А. А., Власов В. В., Кравченко С. Н. Триста лет истории угольного Кузбасса // Уголь. 2021. № 8. С. 84–88.
- 2 Гуркова Е. А., Андроханов В. А., Лавриненко А. Т. Ресурсы и специфика рекультивации отвалов угледобывающей промышленности Хакасии // Почвы и окружающая среда. 2020. Т. 3, № 4. С. 2–13.
- 3 Харитонов И. Л., Терёшкин А. И., Корнев А. В., Коршунов Г. И., Корнева М. В. Разработка мероприятий по улучшению пылевой обстановки в очистных забоях угольных шахт // Безопасность труда в промышленности. 2019. № 12. С. 53–59.
- 4 Корнев А. П. Состояние и перспективы обеспыливания и пылевзрывозащиты в шахтах // Уголь Украины. 2012. № 9. С. 34–37.
- 5 Калаев В. А., Каменцев А. В., Козлов В. М. Использование озонных технологий для очистки шахтных вод // Уголь. 2006. № 11. С. 66–67.
- 6 Пат. RU 2298028 C1, 2007.
- 7 Лозинский В. И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // Успехи химии. 1998. Т. 67, № 7. С. 641–655.
- 8 Wan W., Bannerman A. D., Yang L., Mak H. Poly(vinyl alcohol) cryogels for biomedical applications / Advances in Polymer Science. Vol. 263. Polymeric cryogels. Springer International Publishing, Switzerland, 2014. P. 283–321.
- 9 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Фуфаева М. С., Филатов Д. А., Сваровская Л. И., Жук Е. А., Бендер О. Г., Ган-Эрдэн Т. Применение криогеля в комплексе с многолетними травами для структурирования почвы // Агрохимия. 2013. № 11. С. 63–68.
- 10 Фуфаева М. С., Кашлач Е. С., Манжай В. Н., Алтунина Л. К. Новый критерий для оценки реологических свойств вязкоупругих криогелей // Химия уст. разв. 2020. Т. 28, № 3. С. 315–320.
- 11 Манжай В. Н., Поликарпов А. В., Рождественский Е. А. Применение нефтерастворимых полимеров для повышения нефтеотдачи пластов // Изв. Томского политехн. ун-та. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328, № 12. С. 29–35.
- 12 Фуфаева М. С., Фисенко Д. В., Манжай В. Н., Бондалетов В. Г., Алтунина Л. К. Криогели на основе поливинилового спирта и нефтеполимерных смол с гидрофобными свойствами // Журнал Сибирского федер. ун-та. Серия: Химия. 2019. Т. 12, № 2. С. 166–176.
- 13 Фуфаева М. С., Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Буяков А. С. Новый способ получения топливных брикетов из углеродсодержащих отходов // Химия твердого топлива. 2021. № 3. С. 24–28.
- 14 Алтунина Л. К., Манжай В. Н., Пельтек С. Е., Ган-Эрдэнэ Т., Филатов Д. А., Фуфаева М. С. Применение криогелей для стабилизации почв при ветровой эрозии // Проблемы агрохимии и экологии. 2012. № 3. С. 10–13.