

УДК 628.543.5.665

**ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИИ ПАРОВ ВОДЫ  
ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМИ МАТЕРИАЛАМИ**

Ю.А. БАРЫКИНА, С.Л. БЕЛОПУХОВ

(РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева)

*Проведена оценка гигроскопичности при разных температурах натуральных сорбентов на основе костры льна-долгунца сорта Антей с размерами частиц сорбента 1,5–18 мм. Льняная костра получена при переработке льна, выращиваемого на полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева в 2012–2015 гг. Установлено, что максимальная гигроскопичность сорбентов составляет 16,2% для дополнительно измельченной костры (фракция менее 1,5 мм) при температуре 5°C, при этом гигроскопичность измельченной костры выше, чем для исходной на 16,7%. При температуре 25°C гигроскопичность размолотой льняной костры на 11,1% больше, чем для исходной. Повышение температуры приводит к снижению гигроскопичности вследствие десорбции молекул воды с поверхности сорбента, а измельченная костра проявляет в большей степени гидрофобные свойства по сравнению с исходной кострой. Предложено показатель гигроскопичности использовать для оценки сорбционных свойств и срока службы строительных, технических и других материалов из натуральных волокон.*

*Ключевые слова:* льняная костра, сорбция, гигроскопичность, скорость сорбции, константа скорости, качество.

Во многих технологических процессах отходящие газы содержат пары воды с растворенными в ней твердыми частицами, кислотными оксидами: например,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  и др. Для очистки газовых выбросов от влажных кислотных компонентов используют различные методы, в том числе и сорбционные, а в качестве сорбентов — природные минералы, содержащие карбонаты кальция или магния, оксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, оксид алюминия и другие компоненты. При взаимодействии с кислыми реагентами происходит разрушение таких сорбентов, и срок их службы снижается.

Одним из видов перспективных сорбентов являются сорбенты, полученные из целлюлозосодержащих остатков растительного сырья. Ранее было показано, что сорбенты, полученные из отходов переработки хлопка, льноперерабатывающей промышленности, обладают высокими сорбционными свойствами по отношению к  $\text{CO}_2$  [1, 2] и  $\text{SO}_2$ , причем удобство работы заключается в том, что сорбенты хорошо регенерируются и могут быть использованы многократно для очистки газов от кислых компонентов.

Важным показателем физико-химических свойств природных материалов является гигроскопичность. Ранее было установлено, что гигроскопичность отходов производства хлопка (образцы получены от ООО «Завидовское Химпроизводство») составляет 16,1–16,5% [3]. Кроме того, при выращивании рассады цветов, других сельскохозяйственных культур важным показателем является поддержание влажности почвогрунта в контролируемых пределах. При этом отходы прядильных культур могут быть компонентами почвогрунта, поддерживающими требуемую влажность и его гигроскопичность. Необходимо отметить, что основным компонентом костры является целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, пектиновые вещества, а сама костра в почвогрунтах способна к биоразложению с последующим накоплением органического вещества в почвогрунте [4].

В связи с тем, что в программе устойчивого развития сельского хозяйства до 2020 г. особое внимание уделяется увеличению объемов производства прядильных культур, ежегодно будет образовываться значительное количество целлюлозосодержащих отходов в виде костры. Даже сегодня при производстве 40 тыс. т волокна количество льняной костры составляет более 100 тыс. т ежегодно.

Целью настоящей работы было изучение гигроскопических свойств льняной костры.

### Объекты и методы исследования

Объектом исследования являлась костра льна-долгунца сорта Антей, полученная в результате переработки льна, выращиваемого на полевой опытной станции РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева в 2012–2015 гг. Определение гигроскопичности образцов проводили по ГОСТ 3816 при температурах 5°C и 25°C. В опыте использовали льняную костру с размерами частиц: длина 0,5–1,8 см, диаметр 1,5–1,8 мм (вариант 1), а также размолотую льняную костру — фракция до 1,5 мм (вариант 2). Обработку результатов проводили с использованием пакета программ MathLab 12.3.

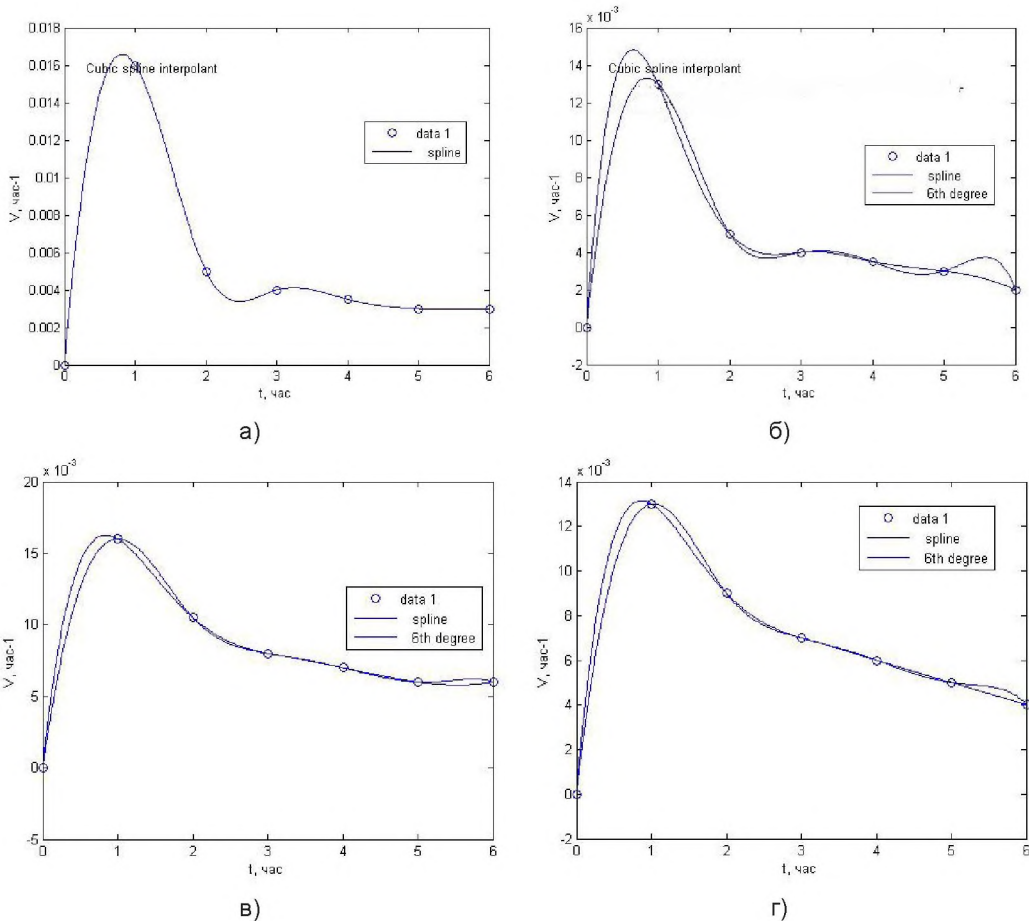
### Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов проводили оценку динамики сорбции паров воды на костре, после чего строили дифференциальные и интегральные кинетические кривые их накопления. Форма кинетических дифференциальных и интегральных кривых во всех вариантах идентична, что подтверждает одинаковый механизм сорбции на всех исследованных материалах. Дифференциальная и интегральная скорости сорбции паров воды приведены на рисунке 1 из расчета на 1 г льняной костры.

Изменение скорости сорбции можно описать полиномом 6-й степени. Уравнения 1 и 2 описывают изменение дифференциальных скоростей сорбции паров воды исходной льняной кострой при температуре 5°C и 25°C соответственно, а уравнения 3 и 4 — изменения интегральных скоростей при соответствующих температурах. Как было показано ранее, наиболее информативными при сравнении скоростей сорбции являются коэффициенты при линейном и квадратичном члене полинома [5–7]:

$$y = -8,8 * 10^{-5}x^6 + 0,0018x^5 - 0,014x^4 + 0,054x^3 - 0,1x^2 + 0,075x - 8,8 * 10^{-16} \quad (1)$$

$$y = -6,5 * 10^{-5}x^6 + 0,013x^5 - 0,01x^4 + 0,04x^3 - 0,075x^2 + 0,057x - 6,5 * 10^{-16} \quad (2)$$



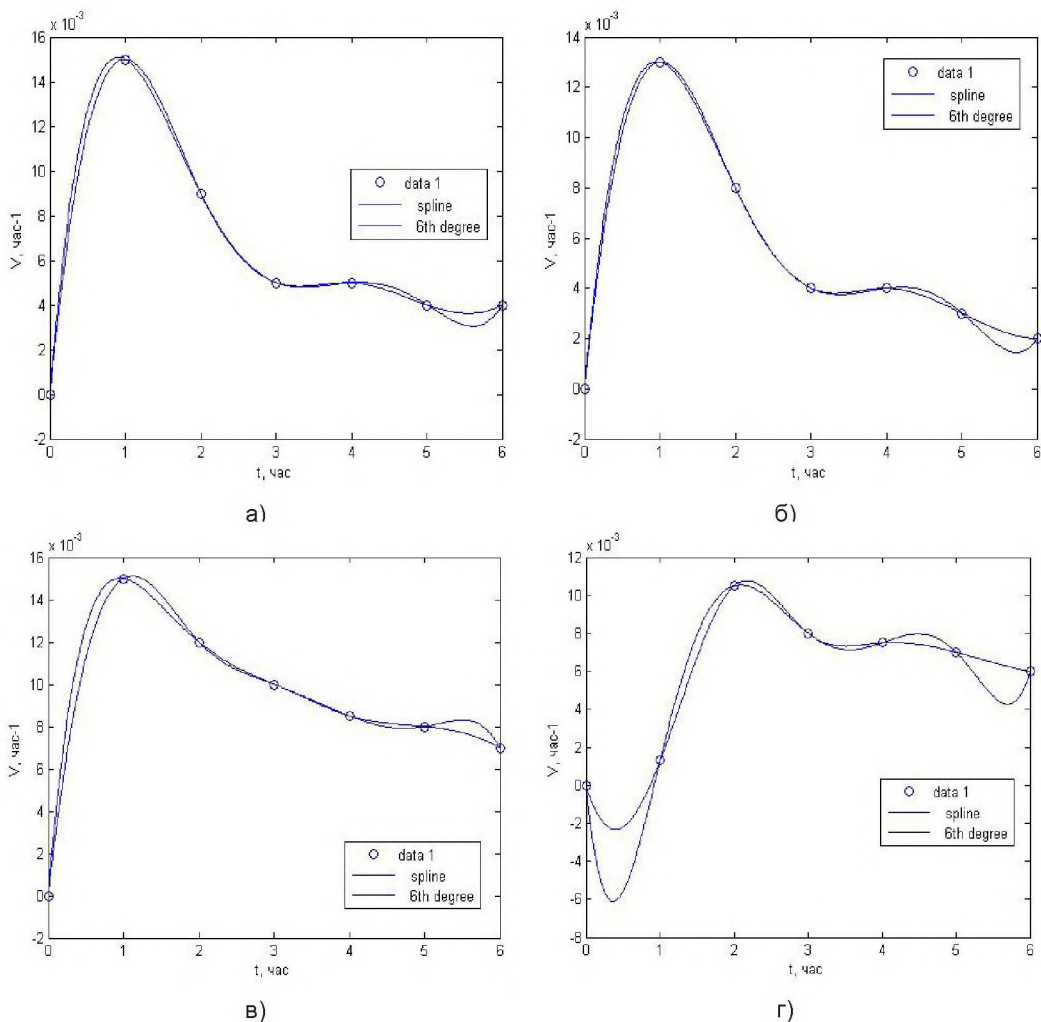
**Рис. 1.** Изменение скорости сорбции воды образцами исходной льняной кофры при исследовании гигроскопичности: а) — дифференциальная скорость сорбции при 5°C; б) — дифференциальная скорость сорбции при 25°C; в) — интегральная скорость сорбции при 5°C; г) — интегральная скорость сорбции 25°C

При сравнении полиномов, описывающих изменение дифференциальных скоростей, можно отметить, что в уравнении 1 коэффициенты при линейном и квадратичном члене больше, чем в уравнении 2. Из этого следует, что дифференциальная скорость сорбции при температуре 5°C выше, чем при температуре 25°C, что можно объяснить притекающими при более высокой температуре конкурирующими процессами десорбции поглощенных компонентов:

$$y = -3,3 \cdot 10^{-5}x^6 + 0,00071x^5 - 0,006x^4 + 0,026x^3 - 0,055x^2 + 0,051x - 4,2 \cdot x^{-16} \quad (3)$$

$$y = -2,6 \cdot 10^{-5}x^6 + 0,00056x^5 - 0,0047x^4 + 0,02x^3 - 0,043x^2 + 0,04x - 3,2 \cdot 10^{-16} \quad (4)$$

Сравнивая интегральные скорости сорбции, можно отметить, что коэффициенты при линейном и квадратичном члене полинома в уравнении 3 выше в среднем



**Рис. 2.** Изменение скорости сорбции воды образцами размолотой льняной костры при исследовании гигроскопичности: а) — дифференциальная скорость сорбции при 5°C; б) — дифференциальная скорость сорбции при 25°C; в) — интегральная скорость сорбции при 5°C; г) — интегральная скорость сорбции 25°C

в 1,2 раза, чем в уравнении 4. Следовательно, и интегральная скорость поглощения паров воды из воздуха при температуре 5°C выше, чем при температуре 25°C.

Для размолотой льняной костры также были построены кинетические кривые и выведены уравнения, описывающие дифференциальную и интегральную скорости сорбции.

$$y = 2,4 \cdot 10^{-19}x^6 + 0,00012x^5 - 0,002x^4 + 0,013x^3 - 0,037x^2 + 0,041x - 2,4 \cdot 10^{-16} \quad (5)$$

$$y = 8,3 \cdot 10^{-6}x^6 - 5,8 \cdot 10^{-5}x^5 - 0,00063x^4 + 0,0076x^3 - 0,027x^2 + 0,033x - 1,4 \cdot 10^{-16} \quad (6)$$

Из уравнений 5 и 6 следует, что дифференциальная скорость поглощения паров воды для размолотой льняной костры при температуре 5°C выше, чем при температуре 25°C. Коэффициенты при линейном и квадратичном члене больше для полинома, описывающего кинетику сорбции размолотой льняной костры при 5°C, чем для полинома при 25°C. Аналогичные закономерности наблюдаются для интегральных скоростей (уравнения 7 и 8) сорбентов на основе исходной льняной костры при температурах 5°C и 25°C соответственно:

$$y = -3,3 \cdot 10^{-5}x^6 + 0,00066x^5 - 0,0053x^4 + 0,021x^3 - 0,045x^2 + 0,043x - 3,4 \cdot 10^{-16} \quad (7)$$

$$y = 9,2 \cdot 10^{-5}x^6 - 0,0018x^5 + 0,013x^4 - 0,047x^3 + 0,075x^2 - 0,038x + 7,6 \cdot 10^{-16} \quad (8)$$

Как следует из теории скоростей химических реакций и с учетом полученных ранее данных по кинетике гидратации природных органических компонентов, содержащихся в семенах сельскохозяйственных культур, коэффициент при линейном члене пропорционален эффективным константам скоростей химических и биохимических реакций. В нашем случае это константа скорости сорбции паров воды. По нашим данным, максимальная константа скорости сорбции отмечена для варианта 1 (исходная льняная костра) при температуре 5°C.

Гигроскопичность исследуемых образцов рассчитывали по формуле 9:

$$\Gamma = \frac{m_{\text{погл.в}}}{m_{\text{сорб.}}} \cdot 100\%, \quad (9)$$

где  $\Gamma$  — гигроскопичность;  $m_{\text{погл.в}}$  — масса поглощенной воды;  $m_{\text{сорб.}}$  — масса сорбента.

Гигроскопичность исследуемых образцов исходной льняной костры (вариант 1) превышает естественную влажность (12%) на 3,15%; 3,5%, а образцов размолотой льняной костры — на 3,5% и 4,2% при температурах 25°C и 5°C соответственно.

При температуре 25°C гигроскопичность размолотой льняной костры (вариант 2) на 11,1% больше, чем для исходной, а при температуре 5°C гигроскопичность размолотой льняной костры выше, чем для исходной, на 16,7%.

Полученные данные свидетельствуют о том, что гигроскопические свойства льняной костры близки к аналогичным характеристикам хлопковых отходов. Льняная костра может быть использована в конструкционных, тентовых и других технических материалах, особенно для внутренней отделки помещений. Разработка подобных материалов была проведена в РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева [8, 9], и при этом не было отмечено повышенной гигроскопичности, влияющей по другие физико-химические характеристики материала, срок его службы, что подтверждает необходимость контролировать данный показатель в процессе эксплуатации изделий с натуральными волокнами и при разработке новых материалов.

## Выводы

Максимальная гигроскопичность образцов костры льна-долгунца сорта Антей составляет 16,2% для размолотой костры (фракция до 1,5 мм) при температуре 5°C. При температуре 25°C гигроскопичность размолотой льняной костры на 11,1% больше, чем для исходной. При температуре 5°C гигроскопичность размолотой льняной костры выше, чем для исходной на 16,7%.

При повышении температуры гигроскопичность снижается из-за смещения равновесия в сторону конкурирующих реакций десорбции воды. Размолотая льня-

ная костра проявляет в большей степени гидрофобные свойства, по сравнению с исходной кострой, вследствие образования при сорбции паров воды и последующем гидролизе новых химических веществ с более выраженными гидрофобными свойствами.

Показатель гигроскопичности может быть использован для оценки физико-химических характеристик и срока службы строительных и других технических материалов из натуральных волокон.

### Библиографический список

1. Белоухов С.Л., Гришина Е.А., Васнев И.И., Валентини Р. Способ очистки газов от оксида углерода. Патент РФ № 2533138. Заявка № 2012156460/089265 от 26.12.2012 г.
2. Белоухов С.Л., Прохоров И.С., Гришина Е.А. Высокоэффективный сорбент для поглощения диоксида углерода // *Агрэкология*. 2014. № 1. С. 62–64.
3. Бочкарев А.В., Белоухов С.Л., Осин Е.Н., Ляшевич Н.В., Трефилова А.Н. Водоудерживающая способность отходов переработки хлопковой ваты // *Плодородие*. 2007. № 3. С. 15–16.
4. Белоухов С.Л., Гришина Е.А., Дмитревская И.И., Савич В.И. Почвогрунт Патент РФ № 2549289. Заявка 2013111642/017265 от 18.03.2013 г.
5. Глазко В.И., Белоухов С.Л. Нанотехнологии и наноматериалы в сельском хозяйстве. М.: Изд-во РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, 2008. 228 с.
6. Белоухов С.Л., Фокин Е.В. Действие защитно-стимулирующих комплексов с эпином на урожай и качество волокна льна-долгунца // *Известия ТСХА*. 2004. № 1. С. 32–39.
7. Белоухов С.Л., Малеванная Н.Н. Применение циркона для обработки посевов льна-долгунца // *Плодородие*. 2003. № 2. С. 33–35.
8. Корсун Н.Н., Белоухов С.Л., Фокин А.В., Самойлов В.П., Смирнов Н.А. Натуральные волокна в современных технических материалах. М.: Изд-во ВК, 2007. 160 с.
9. Белоухов С.Л. Изготовление строительных блоков из костры // *Приусадебное хозяйство*. 2002. № 5. С. 34.
10. Корсун Н.Н., Белоухов С.Л., Фокин А.В. Тенты, чехлы и укрывочные брезенты. М.: Изд-во ООО «Издательство «Спутник +», 2004. 44 с.

### STUDY OF WATER VAPOR SORPTION BY CELLULOSE-CONTAINING MATERIALS

YU. A. BARIKINA, S.L. BELOPUKHOV

(Russian Timiryazev State Agrarian University)

*Water absorption at different temperatures of natural sorbents made of flax shives (Antey variety) with sorbent particles size of 1.5–18 mm was investigated. Linen shives was obtained during the processing of flax, grown on the field of the experimental station of Russian Timiryazev*

*State Agrarian University in 2012–2015. As a result, it was determined that the maximum water absorption of sorbents reached 16.2%. This study was also conducted with flax shives particles less than 1.5 mm and at the temperature of 5 °C, in this case water absorption of milled shives was more than 16.7% compared to the shives of the normal size.*

*At the temperature of 25°C water absorption capacity of milled flax shives exceeded the one of initial samples by 11.1%. Water absorption decreases with increasing temperature due to desorption of water molecules from the surface of the sorbent. Moreover, milled flax shives shows more hydrophobic properties than the original shives. Water absorption index is suggested to be used for the evaluation of sorption properties and quality of construction, engineering, and other materials which contain natural fibers.*

*Key words: linen shives, water sorption capacity, sorption rate, rate constant, quality.*

**Барькина Юлия Александровна** — асп. кафедры физической и органической химии (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (499) 976-32-16).

**Белопухов Сергей Леонидович** — д. с.-х. н., проф., зав. кафедрой физической и органической химии РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева (127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49; тел.: (499) 976-32-16; e-mail: belopuhov@mail.ru).

**Barikina Yulia Aleksandrovna** — PhD-student of the Department of Physical and Organic Chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya str., 49; tel.: +7 (499) 976-32-16).

**Belopukhov Sergey Leonidovich** — Doctor of Agricultural Sciences., Professor, Head of the Department of Physical and Organic Chemistry, Russian Timiryazev State Agrarian University (127550, Moscow, Timiryazevskaya str., 49; tel.: +7 (499) 976-32-16; e-mail: belopuhov@mail.ru).