

УДК 662.744(553.973)

Исследование термических превращений сапропелей озер Качкульня и Барчин Новосибирской области методами ДТГ-ДСК и РФА

**В.И. Шарыпов^{а*}, И.П. Иванов^а, О.Ю. Фетисова^а,
О.П. Таран^б, В.Д. Страховенко^б, Б.Н. Кузнецов^{а,г}**

^а *Институт химии и химической технологии СО РАН,
Россия 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24*

^б *Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
Россия 630090, Новосибирск, пр. акад. Лаврентьева, 5*

^г *Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН,
Россия 630090, Новосибирск, пр. акад. Коптюга, 3*

^д *Сибирский федеральный университет,
Россия 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

Received 17.01.2013, received in revised form 01.02.2013, accepted 20.02.2013

Проведено сравнительное исследование термических превращений сапропелей Новосибирской области органического (озеро Качкульня) и органоминерального (озеро Барчин) типов методами ДТГ-ДСК и РФА. Установлено, что химический состав сапропелей оказывает существенное влияние на характер его термических превращений. В токе аргона термопревращение органической массы сапропеля (ОМС) органического типа протекает в одну стадию, преимущественно в интервале температур 261-447 °С, с максимальной скоростью потери массы 2 мас. %/мин при температуре 346 °С. В процессе термопревращения сапропеля органоминерального типа в аналогичных условиях можно выделить две стадии деструкции его органической массы с максимальной скоростью потери массы при температурах 286 и 456 °С. Термические превращения сапропелей в токе воздуха характеризуются большим числом стадий, включающих термическое разложение основной части ОМС и последующее окисление образующихся конденсированных продуктов.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) установлено, что минеральная часть сапропеля озера Барчин почти на 80 мас. % состоит из низкомагнезиевого кальцита, разложение которого происходит в интервале температур 708-778 °С с максимальной скоростью потери массы 2,3-3,2 мас. %/мин, при температуре 751 и 765 °С.

© Siberian Federal University. All rights reserved

* Corresponding author E-mail address: sharypov@icct.ru

Ключевые слова: озерный сапропель, термические превращения, анализ, ДТГ-ДСК, РФА.

Введение

Сапропели представляют собой вязкие илистые отложения, образующиеся на дне водоемов из остатков отмерших растений и животных организмов, а также минеральных веществ биохимического и геохимического происхождения.

Выявленные запасы сапропелей в России составляют более 250 млрд м³, наибольшее количество месторождений установлено в Центральном, Западно-Сибирском и Северо-Западном регионах [1]. Общие учтенные запасы сапропелей в Новосибирской и Омской областях, оцененные по 92 месторождениям, по данным ПГО «Новосибирскгеология», на 1 июля 1983 г. составляли более 93 млн м³ [2].

Химический состав сапропелей различен и определяется условиями их формирования. Нижняя граница содержания в них органических веществ равна 15 % в расчете на абсолютно сухую массу сапропелей [3]. По содержанию и составу минеральной части сапропели обычно разделяют на несколько типов: органический (зольность 6-30 мас. %), кремнеземистый, карбонатный и смешанный (зольность от 30 до 85 мас. %) [4].

В настоящее время сапропели используются в лечебных и косметических целях, а также для производства органоминеральных удобрений, минерально-витаминных добавок к кормам для животных [5]. Разрабатываются способы термохимической переработки сапропелей в востребованные продукты, среди которых можно отметить получение органоминеральных сорбентов [4, 6-8]; дегтей (смола полукоксования) [8], твердых брикетированных топлив [9], жидких углеводородных фракций, которые могут быть использованы в качестве котельных топлив, либо сырья для производства химических веществ и компонентов моторных топлив [8, 10, 11]. Химический состав сапропелей может оказывать существенное влияние на характер их термических превращений и свойства образующихся продуктов [12, 13].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование термических превращений сапропелей Новосибирской области органического (озеро Качкульня) и органоминерального (озеро Барчин) типов методами ДТГ-ДСК и РФА.

Экспериментальная часть

В работе использовали образцы сапропелей озера Качкульня (С-1) и озера Барчин (С-2) Новосибирской области (*фракция < 0,2 мм*), высушенные при 100 °С до влажности < 1 мас. %.

Поскольку ГОСТ на определение зольности сапропелей отсутствует, этот показатель в анализируемых образцах определяли по двум методикам. В качестве одной из них был выбран ГОСТ на определение зольности бурых углей и горючих сланцев [14], который заключается в сжигании навески угля при увеличении температуры от комнатной до 830 °С и дальнейшем прокаливании остатка при данной температуре в течение 2 ч. Необходимо отметить, что этот метод очень близок ГОСТу на определение зольности в торфах, в котором регламентирована температура прокаливании зольного остатка (825 ± 25) °С [15]. Другая используемая нами методика была предложена в работе [16], в которой навеску сапропеля сжигали при увеличении температуры от комнатной до 500 °С и выдерживали при этой температуре в течение часа. После определения массы остаток дополнительно прокаливали при 950 °С в течение часа. Пред-

полагается, что деструкция органического вещества сапропеля (ОВС) протекает в основном в интервале температур 200–500 °С, а при более высокой температуре подвергается термопревращению преимущественно его минеральная часть.

Элементный состав органической массы исходных сапропелей определяли с использованием анализатора HCNS-O EA FLASH TM 1112.

Термогравиметрический анализ сапропелей выполнен с использованием прибора «Netzsch STA 449F1» в температурном интервале от 30 до 1000 °С при скорости нагрева образца 10 °С/мин в потоке аргона или воздуха. Загрузка образца составляла ≈ 6 мг, использовался корундовый тигель.

Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью дифрактометра ARL X'TRA в диапазоне углов $2\theta = 5-65^\circ$.

Результаты и обсуждение

Результаты анализа зольности и элементного состава органического вещества сапропелей озер Качкулья (С-1) и Барчин (С-2) приведены в таблице.

Образцы сапропелей существенно различаются по содержанию минеральной части и элементному составу органического вещества. Сапропель С-1 органического типа имеет зольность 16,3 мас. %; 81,3 мас. % составляют органические вещества. Зольность сапропеля С-2 оказалась выше (43,8 мас. %), поэтому он может быть отнесен к органоминеральному типу. Содержание органических веществ рассчитывали по разнице веса сапропеля и твердого остатка после прокаливания при 500 °С.

Сравнительное исследование термических превращений сапропелей органического (С-1) и органоминерального (С-2) типов было выполнено с применением метода тандемного термического анализа, в ходе которого выявлены существенные различия в термическом поведении этих образцов сапропелей.

Процесс термического разложения сапропеля органического типа С-1 в токе аргона характеризуется двумя температурными интервалами интенсивной потери массы, которые проявляются в виде перегибов на интегральной кривой и соответствующих им минимумов на дифференциальной кривой потери массы (рис. 1).

Первый из них, имеющий максимальную скорость потери массы при 86 °С, вероятно, обусловлен удалением из сапропеля воды и адсорбированного воздуха. Второй интервал, соответствующий основному разложению органической массы сапропеля, начинается при температуре 261 °С и заканчивается при 447 °С. В этом температурном интервале масса образца

Таблица. Зольность и элементный состав органического вещества сапропелей

Образец	Содержание элементов*, мас. %					Зольность, мас. % при температуре озоления		
	С	Н	S	O	N	500 °С	830 °С	950 °С
Сапропель озера Качкулья С-1	43.26	5.05	4.6	32.16	3.01	18,7	16,3	16,3
Сапропель озера Барчин С-2	22.75	3.27	3.2	18.59	1.99	58,7	42,4	43,8

*В расчете на абсолютно сухую массу сапропеля.

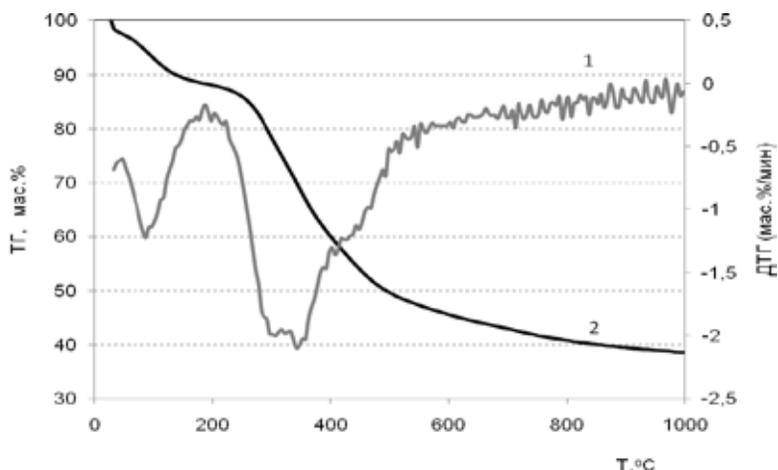


Рис. 1. Профили термического разложения сапропеля С-1 в токе аргона: 1 – дифференциальный; 2 – интегральный

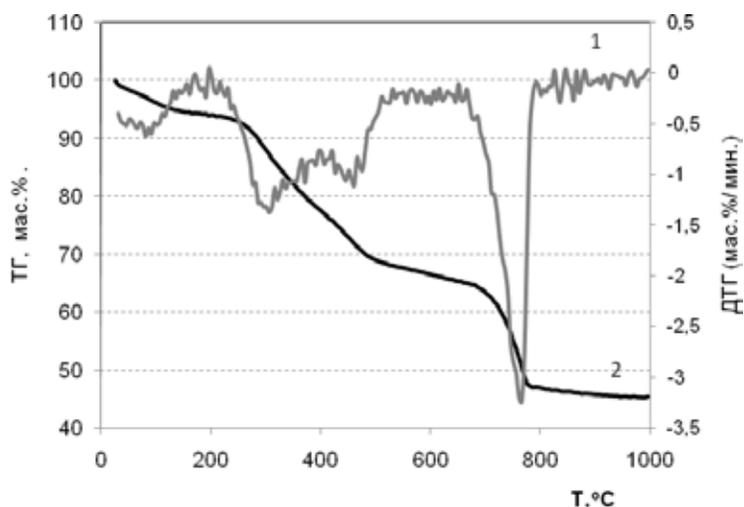


Рис. 2. Профили термического разложения сапропеля С-2 в токе аргона: 1 – дифференциальный; 2 – интегральный

снижается до 49 % от начальной. Максимальная скорость потери массы (2 %/мин) соответствует температуре 346 °С.

Профили термического разложения органоминерального сапропеля С-2 имеют более сложный вид по сравнению с полученными для органического сапропеля С-1 (рис. 2).

В интервале температур 259–487 °С, соответствующем основному разложению ОМС, на дифференциальной кривой четко проявляются два минимума с максимальной скоростью потери массы при 286 и 456 °С. Таким образом, процесс термического разложения органоминерального сапропеля С-2 в указанном температурном интервале включает две основные стадии. На

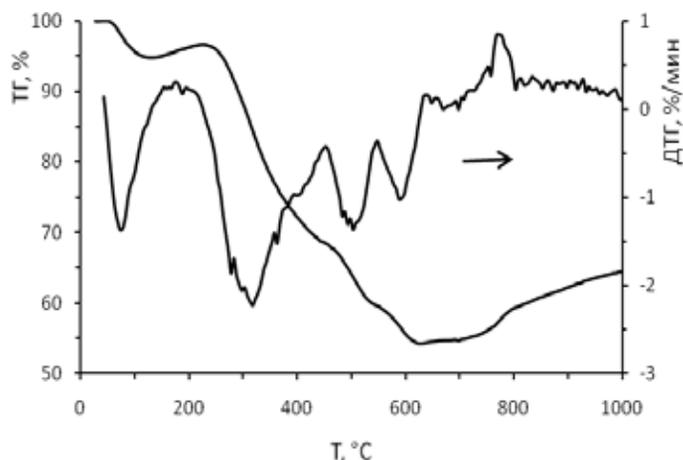


Рис. 3. Профили термического разложения сапропеля С-1 в токе воздуха

первой стадии подвергаются деструкции вещества, содержащие наиболее слабые химические связи, вероятно С-О, О-О, S-S. На второй стадии разрываются более прочные С-С-связи. Степень конверсии сапропеля на этих стадиях достигает 32 мас. %.

Следующий температурный интервал (708–778 °С) соответствует интенсивному терморазложению минеральных компонентов сапропеля, причем потеря массы образца в этом интервале составила около 20 мас. %. Максимум скорости потери массы сапропеля соответствует температуре 766 °С.

Термопревращения сапропелей в токе воздуха являются многостадийными. Для сапропеля органического типа С-1 наблюдаются четыре основных температурных интервала интенсивной потери массы (рис. 3).

Первый – с максимумом при 72 °С, очевидно, обусловлен удалением сорбированной воды. Дальнейший процесс терморазложения органической массы сапропеля включает как минимум три стадии. Сопоставление дериватограмм сапропеля С-1, полученных в токе аргона и воздуха, показывает, что стадия термопревращения с максимумом при 317 °С, характеризующаяся максимальной скоростью разложения 2,2 мас. %/мин, соответствует зарегистрированной при термическом превращении этого сапропеля в токе аргона (рис. 1) и, вероятно, связана с разложением основной массы сапропеля.

Минимумы при 492 и 587 °С с максимальной скоростью потери массы 1,3 и 1,0 мас. %/мин соответственно, зарегистрированные при терморазложении образца С-1 в токе воздуха, отсутствуют на дериватограммах разложения этого сапропеля в аргоне. Их появление, вероятно, связано с окислением кислородом воздуха термически устойчивых компонентов органического вещества либо таких продуктов вторичного превращения ОМС, как полициклические, ароматические соединения и кокс.

Анализ профилей термического разложения органоминерального сапропеля С-2 в токе воздуха показывает, что основная потеря ОМС происходит в интервале температур 187–442 °С и составляет примерно 15 % от общей массы образца или 27 % от его органической массы (рис. 4). Последующие стадии превращения ОМС с минимумами при 490 и 580 °С, четко ре-

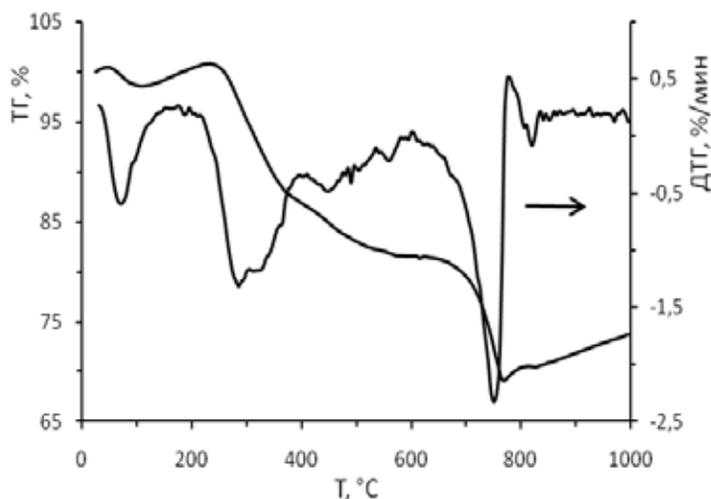


Рис. 4. Профили термического разложения сапропеля С-2 в токе воздуха

гистрируемые в процессе превращения сапропеля С-1, проявляются на кривой ДТГ сапропеля С-2 только в виде перегибов.

При изучении терморазложения сапропелей С-1 и С-2 в токе аргона методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) обнаружено наличие эндотермических эффектов с максимумами при 79 и 95 °С соответственно, очевидно, связанных с испарением адсорбированной влаги. При дальнейшем повышении температуры до 750 °С тепловые эффекты не были обнаружены. Видимо, это связано с одновременным протеканием эндотермических и экзотермических процессов, обеспечивающих баланс поглощения и выделения тепла.

При изучении термопревращения сапропелей С-1 и С-2 в токе воздуха на кривых ДСК регистрируются экзотермические эффекты, максимумы которых в целом соответствуют температурам максимальной скорости потери массы на кривых ДТГ. Это указывает на то, что потеря массы сапропелей происходит в результате как термического разложения, так и окисления органического вещества сапропеля или продуктов его разложения. При этом интенсивность экзоэффектов для сапропеля С-1 существенно выше, чем для сапропеля С-2, особенно при температурах 480 и 570 °С (рис. 5).

Отличительной особенностью сапропеля органоминерального С-2 является наличие на его дериватограмме области интенсивной потери массы в интервале температур 710-780 °С (рис. 2), который можно отнести к разложению минеральных компонентов сапропеля.

Согласно результатам рентгенофазового анализа минеральные компоненты сапропеля С-1 представлены главным образом кварцем с небольшой примесью пирита, плагиоклаза, слюды (рис. 6). В составе этого сапропеля доминирует органическое вещество, на что указывает большое гало с максимумом в области 20°. Эти данные хорошо согласуются с результатами определения зольности сапропелей и их элементного состава (см. таблицу).

В сапропеле С-2 содержится значительное количество рентгеноаморфного компонента. В его минеральной части доминирует низкомагнетный кальцит (~80 % от массы минеральной

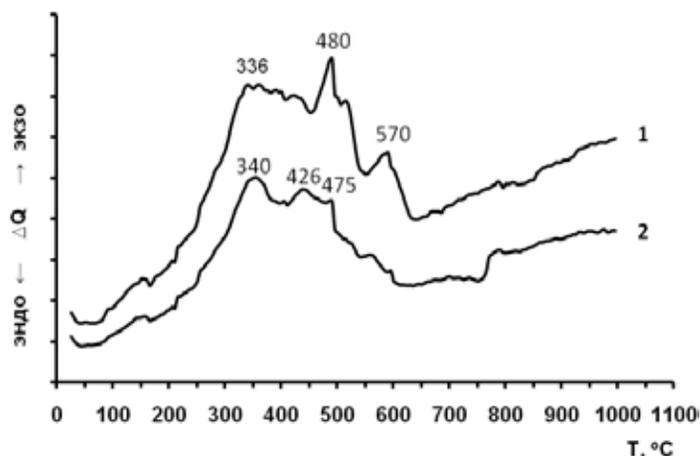


Рис. 5. Кривые ДСК сапропелей в окислительной атмосфере: 1 – сапропель С-1; 2 – сапропель С-2

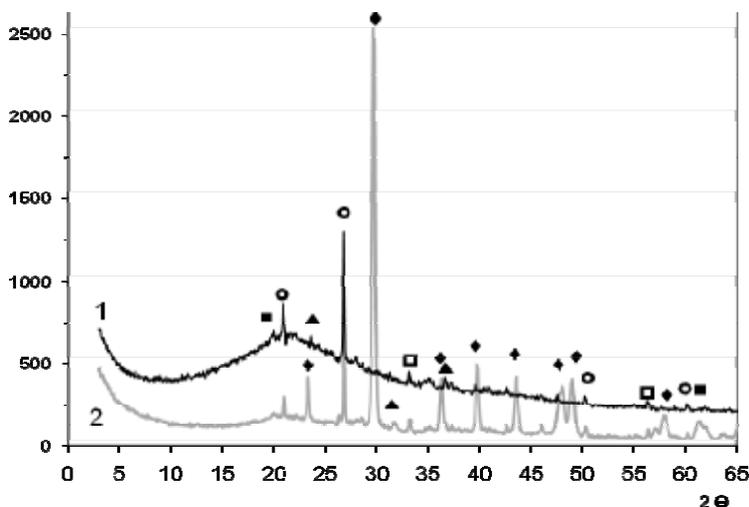


Рис. 6. Рентгенограммы сапропеля С-1 (1) и С-2 (2): \square – пирит; \blacklozenge – Mg – кальцит; \blacksquare – слюда; \circ – кварц; \blacktriangle – плагиоклаз

части), в незначительных количествах обнаружены кварц ~ 10 мас. %, пирит ~ 5 мас. %, слюда, плагиоклаз.

Согласно полученным данным [17] чистые минералы кальцита и арагонита диссоциируют на CaO и CO₂ в интервале температур 800–1000 °С. Разложение чистого доломита CaMg(CO₃)₂ происходит в двух температурных областях: при 720-870 °С (в этом же интервале температур наблюдается диссоциация MgCO₃) и при 870–1000 °С (в этом интервале диссоциирует CaCO₃).

Анализ литературных источников показывает, что существуют значительные расхождения в значениях температуры, энергии активации и скорости разложения природных карбонатов кальция, определенных в разных работах, что может быть связано с различием в состоянии исследуемых образцов (степенью их окристаллизованности, чистотой, дисперсностью и т.п.)

[18-21]. В частности, обнаружено, что энергия активации диссоциации чистого карбоната кальция плавно увеличивается по мере роста размера частиц [22]. С учетом этого можно полагать, что наблюдаемый в данной работе экстремум скорости потери массы сапропеля С-2 в области 708-778 °С может быть обусловлен диссоциацией низкомагниевого кальцита, находящегося в дисперсной форме.

Выводы

Методом тандемной термогравиметрии – сканирующей калориметрии установлено, что термическое превращение в токе аргона органической массы сапропеля органического типа (озеро Качкуля) происходит в одну стадию в температурном интервале 261-447 °С с максимальной скоростью потери массы (2 мас. %/мин) при 346 °С. Превращение сапропеля органоминерального типа (озеро Барчин) в аналогичных условиях характеризуется двумя стадиями разложения его органической массы с максимальной скоростью потери массы при 286 и 456 °С. Термические превращения исследуемых сапропелей в токе воздуха включают стадии разложения основной части ОМС и последующего окисления образующихся конденсированных продуктов.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что минеральная часть сапропеля озера Барчин почти на 80 мас. % состоит из низкомагниевого кальцита, терморазложение которого происходит в интервале температур 708–778 °С, при максимальной скорости потери массы 2,3 и 3,2 мас. %/мин, при температурах 751 и 765 °С.

Определение элементного состава образцов сапропеля осуществлено с использованием анализатора HCNS-0 EA FLASHTM1112 Красноярского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Список литературы

1. Косов В.И. Сапропель. Ресурсы, технологии, геоэкология. СПб.: Наука. 2007. 224 с.
2. Михантьева Л.С., Фролова Л.Ф. Озерные сапропели Новосибирской и Омской областей // Проблемы агрохимического сырья Западной Сибири. Новосибирск: Наука. 1985. С. 39-45.
3. Дычко К.А., Тюнина М.А., Рыжова Г.Л. // Химия растительного сырья. 2012. № 2. С.1 55-163.
4. Курзо Б.В., Богданов С.В. Генезис и ресурсы сапропелей Белоруссии. Минск: Наука и техника, 1989. 176 с.
5. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986. 192 с.
6. Глазунова И.В., Мартыненко Н.П. // Агрохимический вестник. 2001. № 4. С. 38-39.
7. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Левицкий В.А. // Омский научный вестник. 1998. № 4. С. 88-91.
8. Плаксин Г.В., Кривонос О.И. Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства. // Рос. хим. журнал. 2007. Т. LI. № 4. С. 140-147.
9. Kozlovska J.1, Valančius K.2 and Petraitis E. Sapropel use as a Biofuel Feasibility // Studies Research Journal of Chemical Sciences. 2012. Vol. 2. № 5. P. 29-34.

10. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Милошенко Т.П., Плаксин Г.В. Исследование процессов окисления и терморазложения озерного сапропеля // Химия растительного сырья. 2004. № 1. С. 35-39.
11. Барышников С.В., Береговцова Н.Г., Шарыпов В.И., Соколенко В.А., Кузнецов Б.Н. Термические превращения сапропеля в среде водяного пара в присутствии железорудных катализаторов // Химия растительного сырья. 2006. № 1. С. 21-23.
12. Kovalenko G.A., Adeeva L.N. Carbon-Mineral Sapropel Sorbent for Comprehensive Waste Water Purification // Chemistry for Sustainable Development. 2010. V. 18. P. 181-188.
13. Лиштван И.И., Евдокимова Г.А., Фалюшин П.Л. и др. Влияние химического состава сапропелей на их термические характеристики // Вестн. АН БССР, Серия хим. наук. 1985. №6. С. 20-25.
14. ГОСТ 11022-75. Угли бурые, каменные, антрацит и сланцы горючие. Метод определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 1986. 5 с. (С изм. № 1, 2, дата введения май 1985).
15. ГОСТ 11306-83. Торф и продукты его переработки. Методы определения зольности. М.: Изд-во стандартов, 1984. 5 с. (С изм. № 1, дата введения 01.01.90).
16. Гордобудская О.М., Курзо Б.В., Будаев Т.К. Новые методические подходы к анализу вещественного состава сапропелей // Химия твердого топлива. 2001. № 2. С. 73-83.
17. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Г.Н. и др. Термический анализ минералов и горных пород. Л.: Недра, 1974. 399 с.
18. Rubiera F., Fuertes A.B., Pis J.J., Artos V., Marban G. Changes in textural properties of limestone and dolomite during calcinations // Thermochim. Acta. 1991. V. 179. P. 125.
19. McCauley R.A., Johnson L.A. Decrepitating and thermal decomposition of dolomite // Thermochim. Acta. 1991. V. 185. P. 271-282.
20. Shoval S., Gaft M., Beck P., Krish V. Thermal behavior of limestone and monocrystalline calcite tempers during firing and their use in ancient vessels // J. Thermal Anal. 1993. V. 40. P. 263-273.
21. Xiao X., Du S. C., Sohn H.Y., Seetharaman S. Determination of kinetic parameters using deferential thermal-analysis application to the decomposition of CaCO_3 // Metall. and Mater. Trans. 1997. V. 28. P. 1157-1164.
22. Criado J.M., Ortega A. A study of the influence of particle size on the thermal decomposition of CaCO_3 by means of constant rate thermal analysis. Thermochim Acta. 1992. V. 195. P. 163-167.

Study of Thermal Conversions of Sapropels from Kachkulnya and Barchin Lakes of Novosibirsk Region by DTG-DCK and XRD Methods

**Victor I. Sharypov^a, Ivan P. Ivanov^a,
Olga Y. Fetisova^a, Oxana P. Taran^b,**

Vera D. Strakhovenko^c and Boris N. Kuznetsov^{a,d}

^a*Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS,
Akademgorodok 50/ 24, Krasnoyarsk, 660036, Russia*

^b*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS
pr. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

^c*V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS
Koptuyuga 3, Novosibirsk 630090, Russia*

^d*Siberian Federal University,
79, Svobodny pr., Krasnoyarsk, 660041, Russia*

The comparative study of thermal decomposition of organic type sapropel (Kachkulnya lake) and organo-mineral type sapropel (Barchin lake) from Novosibirsk region was carried out by DTG-DCK and XRD methods.

It was established that the chemical composition of sapropel has the significant influence on their behavior. In argon stream the thermal conversion of organic mass (OM) of organic type sapropel is a one-step process in the temperature range 261- 447°C, with a maximum speed of weight loss 2 wt. % / min. at 346°C. At the same conditions two stages of OM decomposition with a maximum rate of weight loss at 286 and 456°C are observed during the thermal conversion of sapropel of organo-mineral type. The process of thermal conversion of sapropels in the air stream is characterized by a number of stages, including thermal decomposition of the OM and the subsequent oxidation of the formed heavy organic products.

It was established by XRD method that the mineral part of sapropel from Barchin lake consist of low magnesium calcite (up to 80 wt. %) which dissociates in the temperature range 708-778°C, with a maximum rate of mass loss 2.3 and 3.2 wt. %/min., at 751 and 765°C, respectively.

Keywords: lake sapropel, thermal conversions, analysis, DTG-DCK, XRD.
