

УДК 662.736.1

Термохимическая переработка озерных сапропелей: состав и свойства продуктов

Г. В. Плаксин, О. И. Кривонос

ГЕОРГИЙ ВАЛЕНТИНОВИЧ ПЛАКСИН — доктор химических наук, главный научный сотрудник Института проблем переработки углеводородов (ИППУ) СО РАН, профессор кафедры химической технологии Омского государственного университета (ОмГУ). Область научных интересов: синтез, исследование и применение углеродных материалов в адсорбции и катализе, переработка природного органического сырья.

ОКСАНА ИВАНОВНА КРИВОНОС — младший научный сотрудник ИППУ СО РАН, аспирант кафедры химической технологии ОмГУ. Область научных интересов: переработка природного органического сырья.

64040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, тел. (3812)67-04-11, факс. (3812)64-61-56, E-mail plaksin@ihcp1.oscsbras.ru

Введение

Сапропели — донные отложения пресноводных водоемов — давно привлекают внимание ученых и практиков как ценное органическое и органоминеральное сырье для различных отраслей экономики. Интересно отметить, что в России в 1919 г. был создан Сапропелевый комитет, и за годы его работы (1919—1932 гг.) был выполнен громадный объем научно-исследовательских и прикладных работ по применению сапропеля в сельском хозяйстве, различных отраслях промышленности, медицинской практике, бальнеологии. Уже в то время из сапропеля было получено много ценных продуктов (моторное топливо, различные масла, кокс, светильный газ, уксусная кислота, метанол, воск, изоляционные материалы и др.). Только открытие и разработка богатых нефтяных месторождений в России приостановили развитие химической переработки сапропеля. В настоящее время в силу специфики экономических условий сложилась благоприятная ситуация для возобновления работ по проблеме добычи и использования этого уникального органического сырья. Продукция, вырабатываемая из сапропеля, уже сейчас востребована на рынке.

В России много озер богатых сапропелем (в Ленинградской, Архангельской, Псковской, Московской, Ярославской, Свердловской областях, в Западной Сибири), разработка которых только началась либо вообще еще не начиналась. Изученность сапропелевого фонда в целом по России и регионам недостаточна. В настоящее время можно говорить лишь о прогнозных запасах, установленных по числу озер и среднестатистическим данным о мощности донных отложений. Запасы сапропеля с естественной влажностью в России оцениваются, по различным источникам, от 38 до 250 млрд. м³, с влажностью 60%(масс.) от 40 до 92 млрд. тонн [1].

Химический состав и свойства озерных сапропелей России

В сапропелях можно выделить три составляющие компоненты, взаимодействующие друг с другом: биологически активную, органическую и минеральную [2].

Органическое вещество сапропеля представляет собой совокупность растительных и животных остатков и продуктов их распада. В его состав входят продукты гидролиза биополимеров, полимерные соединения, образовавшиеся в процессе биотической и абиотической деструкции, продукты синтеза органических веществ, а также продукты жизнедеятельности микроорганизмов — витамины и другие биологически активные вещества.

Элементный состав органического вещества сапропелей не является типологическим признаком, т.е. для различных типов сапропелей существенно не различается [1, 3—5]. Органическое вещество сапропеля, как и торфа, характеризуется низким содержанием углерода (47—61%) и достаточно высоким содержанием кислорода (23—39%), что обуславливает низкую теплотворную способность сапропеля, 23000—26000 кДж/кг. В то же время в сравнении с торфом органическое вещество сапропелей отличается повышенным содержанием азота (4—6%) и водорода (5—9% масс.) [4, 6].

Компонентный состав органического вещества сапропеля представлен битумоидами, гуминовыми веществами, легко гидролизруемыми (углеводный комплекс) и трудно гидролизруемыми (целлюлозные и лигниновые компоненты) веществами, негидролизуемым остатком. Биологически активная компонента сапропеля включает в себя целый комплекс разнообразных веществ: азотистые соединения (аминокислоты), гормоноподобные соединения (эстрон, эстрадиол), ферменты, α -, β -каротины, хлорофилл, пигменты типа ксантофиллов, стерины, органические кислоты и

спирты [7—9]. В экстрактах сапропелей обнаружены полисахариды, фенольные соединения.

В минеральной компоненте сапропелей примерно в равных частях содержатся SiO_2 и CaO [10]. Кроме кремния и кальция, присутствуют железо, магний, калий, алюминий, сера, фосфор и другие макроэлементы, а также значительное количество микроэлементов (Co, Mn, Cu, B, Zn, I, Br, Mo, V, Cr, Be, Ni, Ag, Sn, Pb, As, Ba, Sr, Ti и др.), что имеет важное практическое значение при использовании сапропеля в качестве удобрения, лечебного средства, кормовой добавки. Анионы минерального вещества сапропелей представлены преимущественно карбонатами, фосфатами, сульфатами. Компоненты минерального вещества сапропелей в озерах участвуют в биологических процессах, трансформируются в окислительно-восстановительных реакциях, переотлагаются озерными биоценозами.

Методы переработки сапропелей

Среди технологических направлений переработки сапропелей традиционными являются термические и термохимические методы (полукоксование, термическое растворение, скоростной термолиз), химические методы (экстрагирование, гидролиз, окисление), а также комбинированные варианты переработки, включая использование катализаторов.

Термохимическая переработка

Основными продуктами полукоксования сапропелей являются деготь (смола), полукокс, подсмольная вода и газообразные продукты [11—13]. Наибольшую практическую ценность представляет деготь. Состав дегтя (в % масс.):

| | |
|-----------------------------------|-------|
| нейтральные органические вещества | 11—13 |
| фенолы | 4—11 |
| органические основания | 5—10 |
| асфальтеновые вещества | 11—13 |

Методом фракционной перегонки из сапропелевого дегтя можно получить 15—17 % (масс.) рафинированного среднего масла (200—270 °С), общий выход жидких продуктов составляет 30—34% от количества сухого дегтя [14].

Выход полукоккса из малозольных сапропелей составляет 35—45% (масс.), содержание горючей массы в полукокксе достигает 55—75% (масс.), при этом низшая теплотворная способность полукоккса оценивается в 20500—21400 кДж/кг [12]. Поэтому полукокс сапропелей обычно рассматривался как достаточно ценное энергетическое топливо, имеющее низкое содержание серы (~1% масс.) и достаточно высокую механическую прочность.

Выход и состав газов полукоксования определяются химическим составом органического вещества сапропеля и условиями его термической переработки. При температуре коксования 500—520 °С выход газов составляет 15—25% (масс.) в расчете на органическое вещество, теплотворная способность их оценивается в 19300—23900 кДж/м³. Основными компонентами газов являются CO , CO_2 , H_2S , CH_4 , N_2 , O_2 .

Состав подсмольных вод сильно зависит от влажности сапропеля. Так, из подсмольных вод полукоксо-

вания воздушно-сухих сапропелей можно выделить следующие продукты (% масс.):

| | |
|-----------------------|---------|
| общие фенолы | 2,4—2,8 |
| пиридиновые основания | 1,1—1,4 |
| аммиак | 2,4—2,6 |
| метанол | 0,9—1,2 |
| ацетон | 1,0—1,3 |
| уксусная кислота | 1,5—2,1 |

Суммарный выход этих продуктов в расчете на органическую массу сапропеля составляет до 4% (масс.) [12].

При скоростном термолизе выход отдельных продуктов, в частности термовосков, значительно выше, чем в случае полукоксования [15—17]. Состав продуктов, получаемых методом скоростного термолиза сапропелей при 500—520 °С (в % масс. в расчете на органическое вещество):

| | |
|---------------------------------|-----------|
| полукокс | 21—30 |
| концентраты термовосков (смолы) | 20—21 |
| кристаллический воск | 4—6 |
| редуцирующие вещества | 3—4 |
| фенолы | 1,0—1,6 |
| аммиак | 1,2—1,3 |
| пиридиновые основания | 0,43—0,65 |
| летучие кислоты | 1,4—1,9 |
| ацетон | 1,2—1,3 |

Изучен процесс термического растворения сапропелей [18] в интервале температур 350—450 °С. В качестве растворителя использовались антраценовое масло (растворитель смешанного типа, содержащий 25,6% фенолов и 5,7% пиридиновых оснований), цилиндрическое масло (растворитель нейтрального углеводородного характера), мазут, дистиллят сапропелевого дегтя (фракция 270—350 °С), продукты переработки древесины — «тяжелое» масло живицы и сосновой смолы (фракция свыше 200 °С). Наилучшее растворение органической массы сапропеля достигается в антраценовом масле (до 89% масс.). Показано, что некоторые различия в групповом составе сапропелей сравнительно мало влияют на степень их растворения и общий выход жидких продуктов. В то же время при термическом растворении сапропеля общий выход жидких продуктов в 1,5—2 раза выше, чем при полукоксовании [18—20].

Химическая переработка

Как было указано выше, к методам химической переработки сапропелей относят экстрагирование, гидролиз, окисление органического вещества сапропеля, а также различные комбинации этих методов, в том числе каталитические.

Выход и состав экстрагируемых из сапропелей веществ определяются свойствами органических растворителей, в частности температурой кипения и полярностью, а также химическим составом органического вещества сапропеля. Растворители с низкой температурой кипения (диэтиловый эфир, бензин) дают низкий выход экстрагируемых веществ. Наилучшей экстрактивной способностью среди исследованных растворителей (этанол, бензол, ацетон, диэтило-

вый эфир, бензин) обладает спирто-бензольная смесь, позволяющая извлекать биологически активный комплекс. Более перспективной в сравнении с жидкостной экстракцией является технология экстракции растворителями в сверхкритическом состоянии, в частности экстракция сверхкритическим диоксидом углерода. Эти технологии широко применяются для извлечения биологически активных веществ и других ценных органических веществ из растительного сырья [21–29]. В настоящее время технологическое направление, основанное на экстракции веществ сапропелей растворителями в сверхкритическом состоянии, интенсивно развивается в ИППУ СО РАН.

Щелочной экстракцией сапропелей [30, 31] выделены гуминовые вещества, включающие гуминовые кислоты.

Еще один метод — гидролиз органического вещества сапропелей разбавленными кислотами — позволяет выделить гидролизаты, содержащие углеводную компоненту органического вещества, в том числе сахара (гексозы, пентозы и др.). Азотсодержащие соединения сапропелей при кислотном гидролизе образуют аминокислоты [32]. Твердый остаток гидролиза (~50% от органической массы сапропеля) является хорошим сырьем для термической переработки, дающий значительно больший выход смолы, чем исходный сапропель. Смола, полученная из остатка гидролиза, в сравнении с сапропелевым дегтем характеризуется более высоким содержанием твердых битумов, нейтральных масел, фенолов и пиридиновых оснований [4].

Методом деструктивного окисления сапропелей можно получать одноосновные предельные кислоты и ангидриды кислот, оксикислоты и их производные, двухосновные кислоты, высокомолекулярные карбоновые кислоты [33]. Окисление сапропеля кислородом воздуха в щелочной среде приводит к образованию продуктов, состоящих на 80–90% из уксусной кислоты с примесью пропионовой, щавелевой, янтарной,

малоновой, адипиновой, азелаиновой кислот [34]. Кроме того, предварительное окисление сапропелей азотной кислотой (15–25%-ная HNO₃) позволяет значительно повысить выход битумов «нейтрального» характера; использование окислителей (K₂Cr₂O₇, H₂O₂, KMnO₄) в среде серной кислоты снижает выход продукта [3].

Результаты изучения процессов термохимической переработки сапропелей Западной Сибири (на примере сапропелей Омской области)

В озерах Западной Сибири сосредоточены огромные залежи сапропелей, но запасы их практически неизвестны, геологическая разведка проведена для ограниченного количества водоемов. Так, в Тюменской области из более 300 тыс. больших и малых озер обследовано 497, и предполагаемые запасы сапропеля в них составляют 1398,7 млн. тонн. В Новосибирской области разведанные запасы сапропеля определяются в 25 млн. м³, а предполагаемые — в 2,5 млрд. м³ [3–37]. Запасы сапропеля в Омской области оцениваются в 156–186 млн. тонн (300–350 млн. м³) [35].

В табл. 1 и 2 приведены данные о химическом составе сапропелей месторождений Омской области. Исследованные сапропели содержат от 36,0 до 83,0%(масс.) органического вещества.

Элементный состав сапропелей (в % масс. в расчете на сухое вещество):

| | |
|-----------------|-----------|
| углерод | 41,8–53,7 |
| водород | 5,8–7,4 |
| сера | 0,5–1,2 |
| азот и кислород | 19,8–33,1 |

Эти сапропели отличаются низким содержанием углерода и повышенным содержанием азота.

Таблица 1

Органоминеральный состав сапропелей месторождений в Омской области (в % масс.)

| Месторождение (озеро) | Органическое вещество | Минеральное вещество | Месторождение (озеро) | Органическое вещество | Минеральное вещество |
|-----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Горькое | 36,0 | 64,0 | Кайлы | 73,0 | 27,0 |
| Пучай | 54,3 | 45,7 | Молодавское | 73,2 | 26,8 |
| Тёмное | 57,0 | 43,0 | Большой Артев | 76,7 | 23,3 |
| Атаманское | 67,0 | 33,0 | Мезенино | 77,0 | 23,0 |
| Пахарево | 70,0 | 30,0 | Молоковское | 79,0 | 21,0 |
| Жилой Рям | 71,0 | 29,0 | Лепёшкин Рям | 83,0 | 17,0 |

Таблица 2

Групповой состав органического вещества сапропелей месторождений в Омской области (в % масс.)

| Месторождение (озеро) | Битумы | Гуминовые вещества | Легко гидролизуемые вещества | Трудно гидролизуемые вещества | Негидролизуемый остаток | Водорастворимые вещества |
|-----------------------|--------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------|--------------------------|
| Пучай | 4,4 | 47,0 | 25,7 | 5,7 | 10,8 | 5,63 |
| Атаманское | 3,7 | 40,1 | 31,2 | 6,4 | 14,5 | 4,1 |
| Пахарево | 3,5 | 46,4 | 23,9 | 8,7 | 13,6 | 3,9 |
| Жилой Рям | 2,1 | 43,6 | 27,0 | 7,4 | 19,0 | 3,63 |

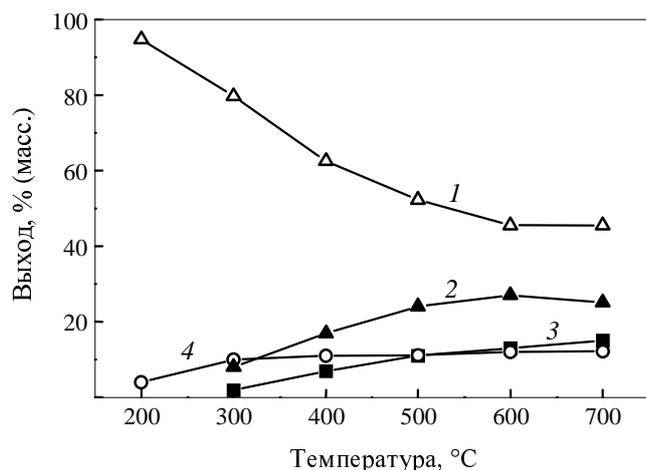


Рис. 1. Зависимость выхода продуктов полукоксования сапропелей от температуры процесса:

1 — твердый остаток; 2 — смола; 3 — газ; 4 — вода

Исследованные сапропели относятся к кремнеземистому типу, состав минерального вещества (в % масс.):

| | |
|---------------|---------|
| оксид кремния | 51—67 |
| оксид кальция | 1,8—4,2 |
| оксид железа | 1,0—2,3 |
| общий фосфор | 0,1—0,7 |
| общий калий | 0,2—0,6 |
| триоксид серы | 2,9—5,8 |

При изучении процесса полукоксования сапропелей месторождений Омской области отмечалась тенденция к снижению выхода твердых продуктов и росту выхода жидких и газообразных продуктов по мере увеличения содержания органического вещества в сапропеле.

Повышение температуры от 200 до 700 °C приводит к увеличению выхода газообразных и жидких продуктов и снижению выхода твердого остатка (рис. 1).

Жидкие и газообразные продукты переработки сапропелей

Групповой состав жидких продуктов полукоксования сапропелей с температурой выкипания более 100 °C (в % масс.):

| | |
|---------------------------------------|------------------|
| фенолы | 39 |
| нейтральные масла | 23 |
| органические основания | 21 |
| органические кислоты | 12 |
| карбоиды, смолы, парафины, асфальтены | малое количество |

Фракционный состав жидких продуктов полукоксования исследованных сапропелей Омской области (в % об.):

| | |
|---|-------|
| фракция с температурой выкипания $T_{\text{вык}}$ до 100 °C | 44—74 |
| фракция с $T_{\text{вык}} = 100—140$ °C | 5—36 |
| фракция с $T_{\text{вык}} = 140—230$ °C | 4—16 |
| фракция с $T_{\text{вык}}$ выше 230 °C | 2—41 |

Методом хромато-масс-спектрометрии найдено, что основными компонентами всех температурных фракций жидких продуктов полукоксования сапропелей являются кислородсодержащие соединения (ацетон, уксусная кислота, фенол и его производные, метил-, этилзамещенные фенола, прежде всего *o*-, *m*-, *p*-крезолы, ксиленолы) и азотсодержащие органические соединения (пиридины, пиразины, аминопиридины, пирролы, мочевины). Во фракциях, выкипающих при 140—230 °C и выше 230 °C, обнаружены углеводороды от гексадекана до пентакозана. Во фракции 140—230 °C дополнительно содержатся метилпиридин и метилпиразин, а во фракции до 100 °C обнаружены фурфураль, метилциклопентенон, фуранилэтанол, диметилциклопентенон, ксиленол. Во фракции, выкипающей свыше 230 °C, присутствует N-нитрозодиметиламин.

ИК спектры* исследуемых продуктов ($T_{\text{вык}} > 100$ °C) показывают интенсивное поглощение в области 3200—3300 см^{-1} , что явно свидетельствует о наличии больших количеств соединений, содержащих группы NH (пиридоны, хинолоны и их производные). В УФ-спектрах практически отсутствует поглощение в области длин волн более 380 нм, но есть полосы поглощения при 319 и 358 нм, что указывает на наличие трех сконденсированных колец в молекуле. Максимум при 319 нм указывает на присутствие изохинолиновых производных, что свидетельствует о растительном происхождении исходного органического материала. Установлено, что основные компоненты жидких продуктов полукоксования — это ароматические и нафтеноароматические соединения состава $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{N}$ (пиридины, хинолины, изохинолины и бензохинолины (фенантридины) и амиды $\text{C}_n\text{H}_{2n-z}\text{NO}$ (пиридоны, хинолоны и т.д.), содержащие в молекулах до двух нафтеновых колец, кроме ароматического ядра. По этим данным была рассчитана средняя эмпирическая формула суммарных смол полукоксования — $\text{C}_{16,6}\text{H}_{25,7}\text{N}_{0,69}\text{S}_{0,05}\text{O}_{0,75}$.

Основными компонентами газов термической деградации органического вещества сапропелей в интервале температур 300—700 °C являются CO , CO_2 , CH_4 , H_2S , H_2 . С повышением температуры процесса уменьшается содержание (в % об.) CO_2 (с 93,1 до 49,8) и увеличивается содержание остальных газов — H_2 (с 1,8 до 12,6), CO (с 4,4 до 10,7), CH_4 (с 4,1 до 10,8) и H_2S (с 2,5 до 5,3). При температуре процесса 500 °C и выше в газовых продуктах появляются C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_3H_6 , C_4H_{10} .

В табл. 3 представлены результаты терморастворения сапропеля в антраценовом масле. Как видно, выход жидких продуктов при 400 °C при каталитическом терморастворении в присутствии газообразного водорода увеличивается на 15,4%(масс.). Степень конверсии органического вещества мало зависит от температуры в интервале 350—450 °C. Максимальная степень конверсии при терморастворении достигается при 450 °C и составляет в декалине 83%(масс.), в антраценовом масле 77%(масс.). Аналогичные результаты были получены в работе [20] при термическом растворении сапропеля в нефтяном остатке (температура начала кипения 350 °C).

* Исследования выполнены в Институте химии нефти СО РАН (г. Томск).

Выход продуктов терморастворения сапропелей (400 °С)

Месторождение — оз. Жилой Рям

| Условия проведения процесса | Нерастворимый остаток, % (масс.) | Выход продуктов, % (масс.) | |
|---|----------------------------------|----------------------------|--------------|
| | | жидких | газообразных |
| В антраценовом масле | 27 | 70,1 | 2,9 |
| В антраценовом масле с катализатором | 21 | 75,6 | 3,4 |
| В антраценовом масле с катализатором и H ₂ | 11 | 85,5 | 3,5 |

Природа растворителя не оказывает существенного влияния на терморастворение органического вещества высокозольных сапропелей. Для органических сапропелей степень конверсии органического вещества в антраценовом масле превышает на 30—40% степень конверсии в декалине.

Методом химического анализа показано, что при всех режимах процесса в продуктах терморастворения содержится до 68% (масс.) фенольных соединений, до 22% органических оснований и до 20% органических кислот. В случае термокаталитического растворения содержание органических оснований и кислот увеличивается в 3—10 раз. В жидких продуктах терморастворения высокоорганических сапропелей содержание фенолов на 30—40% (масс.) выше, чем для высокозольных сапропелей, а содержание органических кислот и оснований в продуктах терморастворения органических и высокозольных сапропелей различается незначительно (на 5—10% масс.).

С повышением температуры терморастворения от 300 до 450 °С в твердом остатке содержание углерода увеличивается, водорода, кислорода и азота уменьшается.

Методом экстракции сверхкритическим диоксидом углерода из сапропелей были извлечены растворимые и не растворимые в воде биологически активные вещества.

В водорастворимой части экстрактов методом ВЭЖХ (прибор LaChrom 2000 фирмы «Merck-Hitachi», колонка LiChrospher 100 RP-18, флуоресцентный детектор) были идентифицированы 16 протеиногенных аминокислот (среди них глутаминовая и аспарагиновая кислоты, серин, гистидин, глицин, треонин, аланин, валин, лейцин, изолейцин, фенилаланин, тирозин, суммарный выход составил 107 мг/кг сухого вещества сапропеля), а также витамины Е (84—400 мкг/мл), В₂ (1,28 мкг/мл).

В растворимых в воде продуктах экстракции методом хромато-масс-спектрометрии (прибор фирмы «Agilent Technologies») установлено наличие предельных углеводородов (до С₂₃), ИК спектроскопией — наличие высокомолекулярных углеводородов, а также фрагментов жирных и одноатомных спиртов.

Твердые продукты переработки сапропелей

Твердые продукты переработки сапропелей озер Омской области имеют следующий состав:

| | содержание углерода (% масс.) |
|-----------|-------------------------------|
| Пучай | 33,8 |
| Жилой Рям | 40,8 |

| | |
|---------------|------|
| Молодавское | 52,2 |
| Большой Артев | 9,3 |
| Молоковское | 63,0 |
| Лепёшкин Рям | 63,9 |

содержание минеральной компоненты (% масс.)

| | |
|---------------|------|
| Пучай | 66,2 |
| Жилой Рям | 59,8 |
| Молодавское | 47,8 |
| Большой Артев | 90,7 |
| Молоковское | 37,0 |
| Лепёшкин Рям | 36,1 |

Перспективной областью применения твердых продуктов переработки сапропелей является сорбционная очистка от нефтяных загрязнений водных поверхностей.

В настоящее время рынок предлагает нефтяные сорбенты на основе мхов и торфа. Среди них отечественные сорбенты (например, типа лесосорб, ООО «Лесосорб»; сорбест (сорбойл), ЗАО «Экосорбент АЕН») и зарубежные продукты («Питсорб», Канада, «Турбоджет», Франция). Нефтеемкость таких сорбентов достигает 4—8 г нефти/г сорбента.

Менее известны нефтяные сорбенты на основе сапропеля. Нефтеемкость таких сорбентов обычно не превышает 1—2 г/г.

В ИППУ СО РАН совместно с ЗАНПО «Вега-2000—Сибирская органика» разработана технология синтеза новых нефтяных сорбентов, основанная на безреагентной термической обработке природного сапропеля [38—40]. Эти сорбенты, получившие название сибсорбент, представляют собой (рис. 2) органо-минеральные вещества с развитой преимущественно мезо- и макропористой структурой, которая определяется соотношением органического и минерального веществ в сапропеле, а также, вероятно, морфологией органического вещества. Сорбенты на основе органических сапропелей характеризуются более высоким удельным объемом пор (до 2—2,5 см³/г) и средним радиусом пор (200—2000 нм) (рис. 3).

Основные свойства нефтяных сорбентов — нефтеемкость и влагоемкость (водопоглощение) — также зависят от содержания органического вещества в сапропеле и остаточной влажности, которые в свою очередь определяются условиями термообработки (конечная температура, скорость нагрева, продолжительность термообработки). Для сорбентов на основе органических сапропелей характерны более высокая

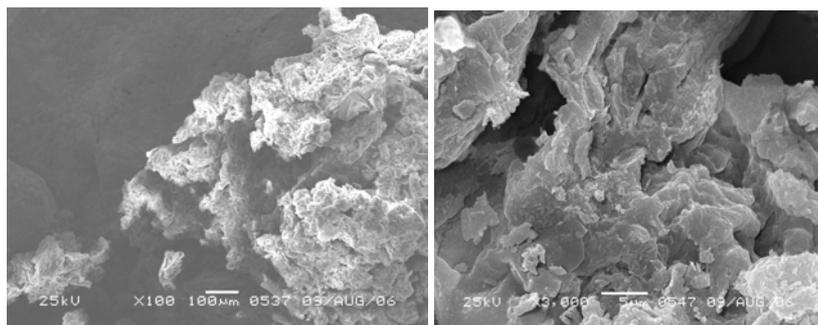


Рис. 2. Микрофотографии нефтяных сорбентов на основе месторождений саропеллей Омской области

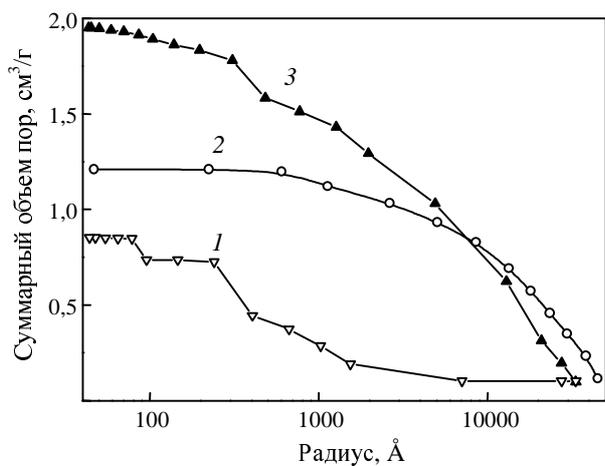


Рис. 3. Распределение удельного суммарного объема и радиуса пор для нефтяных сорбентов на основе саропеллей.

Месторождение саропеллей: 1 — оз. Горькое; 2 — оз. Жилой Рям; 3 — оз. Молоковское

нефтеемкость и водопоглощение, чем на основе высокозольных. Для органических саропеллей максимальная нефтеемкость (по нефти плотностью $0,85 \text{ г/см}^3$) достигается при термообработке в условиях $110\text{--}120 \text{ }^\circ\text{C}$ и скорости нагрева $40\text{--}50 \text{ }^\circ\text{C/ч}$, дальнейшее повышение температуры незначительно влияет на нефтеемкость сорбентов. Величина водопоглощения снижается при повышении температуры до $140\text{--}160 \text{ }^\circ\text{C}$ и при увеличении продолжительности термообработки, что, вероятно, обусловлено гидрофобизацией поверхности сорбентов собственными органическими веществами. Сорбционная емкость сорбентов из высокоорганических саропеллей (месторождение — оз. Жилой Рям и оз. Молоковское) составляет (в г/г):

| | |
|-----------|------------------------|
| 1,45—1,52 | по моторному маслу М-8 |
| 1,0—1,44 | по дизельному топливу |
| 0,55—0,77 | по бензину А-92 |
| 1,40—1,52 | по подсолнечному маслу |

Важное значение для работоспособности нефтяных сорбентов имеют плавучесть и насыпная плотность. Эти показатели определяют эффективность использования сорбентов, особенно порошковых, при нанесении их на поверхность открытых водоемов с последующим сбором отработавшего сорбента, впитавшего

нефть и нефтепродукты. Низкие значения насыпной плотности (на практике ниже $0,1 \text{ г/см}^3$) не позволяют прицельно нанести сорбент механизированными средствами на загрязненную акваторию даже при слабом ветре. В то же время повышенная насыпная плотность (более $0,5\text{--}0,6 \text{ г/см}^3$) приводит к снижению плавучести отработавшего сорбента (по нормативным документам она должна быть не менее 72 ч) и затруднениям при сборе отработавшего сорбента с поверхности водоема. Поэтому выбор исходных компонентов и их соотношения в сырьевой смеси для получения нефтяных сорбентов, а также условия термообработки

определяются компромиссом между указанными свойствами синтезируемых сорбентов. Результатом компромиссного решения было создание нами (из саропеля, торфа, торфосаропеля и мха) сорбентов с нефтеемкостью до $8\text{--}18 \text{ г/г}$, насыпной плотностью $0,12\text{--}0,30 \text{ г/см}^3$ и плавучестью не менее 72 ч.

Определенную техническую ценность как сырье для получения пористых материалов представляет саропелевый полукок — твердый углеродсодержащий остаток полукоксования саропеллей. Выход полукокка при обработке органических саропеллей составляет до $35\text{--}45\%$ (масс.) в расчете на сухое вещество, а из высокозольных саропеллей выход полукокка может достигать $60\text{--}70\%$ (масс.) [12].

Известно использование полукокка в качестве наполнителя различных функциональных материалов, например, строительных и теплоизоляционных. До последнего времени не рассматривалась возможность применения саропелевого полукокка для синтеза пористых материалов, предназначенных для процессов адсорбции и катализа. В наших исследованиях было показано [39—41], что на основе саропелевого полукокка могут быть получены пористые материалы со специфическим распределением пор по размерам, которые пригодны в качестве носителей и матриц для приготовления нанесенных сорбентов, катализаторов, функциональных материалов и композитов специального назначения.

Для получения таких материалов твердый остаток от деструкции органического вещества саропеля при температуре $300\text{--}350 \text{ }^\circ\text{C}$ прокаливали в инертной среде в интервале температур $500\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$. Отдельные образцы подвергали активации водяным паром при $850\text{--}900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Выход твердых углеродсодержащих продуктов пиролиза саропеля при $300 \text{ }^\circ\text{C}$ составил от $25,7$ до $69,0\%$ (масс.) в расчете на сухое вещество саропеля и определялся, главным образом, содержанием минеральной компоненты, а для органических саропеллей также соотношением Н/С в органическом веществе саропеля.

Электронно-микроскопическое исследование твердых продуктов термической деструкции саропеллей (рис. 4) показало, что пористая структура представлена, главным образом, макропорами размером от $0,1$ до $3\text{--}5 \text{ мкм}$. Макропоры образованы скорее всего минеральными скелетными остатками водной растительности (диатомовые водоросли) и микроорганизмов. На

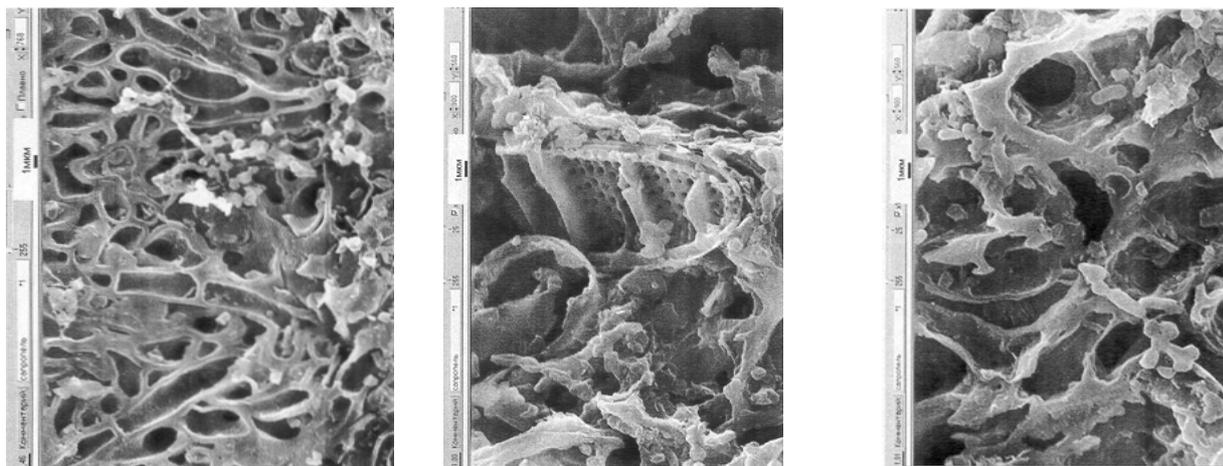


Рис. 4. Микрофотографии углерод-минеральных сорбентов на основе сапропелей месторождений Омской области

электронной микрофотографии хорошо различим кремнистый скелет диатомовой водоросли. Углерод, вероятнее всего, локализован на поверхности и в порах указанных минеральных структур.

Удельная поверхность твердых продуктов из высокозольных сапропелей достигает 40–50 м²/г, органических сапропелей она составляет 150–190 м²/г. Удельная поверхность продуктов из органических сапропелей с повышением температуры прокаливания увеличивается. На изменение суммарного объема пор твердого продукта температура прокаливания существенно не влияет.

Твердые продукты деструкции органического вещества сапропелей после стадии карбонизации при 850 °С практически не содержат микропор. Дополнительная активация водяным паром позволяет не только увеличить удельную поверхность до 500–600 м²/г и удельный объем пор до 1,5–1,7 см³/г, но и сформировать микропоры с удельным объемом 0,10–0,15 см³/г.

Для твердых продуктов из высокозольного сапропеля характерно широкое распределение пор по размерам, а из органических сапропелей — более узкое распределение и наличие большого удельного объема пор (до 0,5–0,7 см³/г) с радиусом более 5000 Å. Распределение пор по размерам слабо зависит от состава органического вещества. Твердые продукты из органических и высокозольных сапропелей имеют незначительное содержание пор радиусом менее 1000 Å.

Повышение температуры прокаливания существенно не изменяет характер распределения пор.

Адсорбционная активность таких твердых продуктов достигает 50–100 мг/г (по метиленовому голубому).

Заключение

Работы последних лет показали перспективность использования нативных сапропелей и продуктов их химической переработки, в первую очередь гуминовых веществ и биологически активного комплекса, во многих областях экономики, а также в медицинской практике.

К настоящему времени выполнены научные исследования и найдены технологические решения (в том числе в организациях г. Омска), позволяющие высокоэффективно использовать сапропели, а также жид-

кие и твердые продукты их переработки в растениеводстве в качестве удобрений и стимуляторов роста растений, в животноводстве и птицеводстве в качестве иммуностимулирующих, антисептических препаратов и кормовых добавок, в медицине, в химической технологии [9, 35, 42–48]. Эти разработки могут стать базой для создания новых отраслей промышленной специализации, в том числе для малого бизнеса и предпринимательства, а использование сапропелевых месторождений обеспечит позитивное развитие экономики соответствующих регионов.

Работа выполнялась при финансовой поддержке Правительства Омской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штин С.М. Озерные сапропели и их комплексное освоение. М.: Изд-во МГГУ, 2005.
2. Курейчева Л.В., Хохлова О.Б. Сапропели: состав, свойства, применение. М.: Наука, 1998.
3. Браки Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига, 1971, 187 с.
4. Поздняк В.С., Раковский В.С. Тр. Института торфа, 1954, т. 3, с. 109.
5. Лопотко М.З. Сапропели в сельском хозяйстве. Минск: Наука и техника, 1992, с. 5–21.
6. Лопотко М.З. Сапропели и продукты на их основе. Минск: Наука и техника, 1986, с. 11–12.
7. Юдина Н.В., Писарева С.И., Пынченков В.И., Лоскутова Ю.В. Химия растительного сырья, 1998, № 4, с. 33–38.
8. Патент РФ № 2219048, 2003.
9. Нурмухаметова Е.А., Насырова И.А., Чернышев А.К. и др. Омский научный вестник, 2006, № 3(37), с. 164–168.
10. Тутов Е.И. Тр. сапропелевой лаборатории, 1951, вып. 5, с. 127–138.
11. Brakšs N., Lieldiēns R. Latvijas PSR ZA Vēstis, 1950, 5, 23 с.
12. Баярс В.Я., Браки Н.А., Бисенице С.К. Исследования в области торфа и сапропеля. Рига, 1958, 33 с.
13. Дольх М. Руководство к практическому исследованию угля, 1937, 97 с.
14. Bodoev N.V., Gruber R., Kucherenko V.A. e. a. Fuel, 1998, v. 77, № 6, p. 473–478.
15. Авт. свид. СССР № 221192, 1968.
16. Дубава Л.К. Автореф. дисс. ... канд. техн. наук. Рига, 1968.

17. Бракиш Н.А., Дубава Л.К., Калниньш А.И. Известия АН Латвийской ССР, 1971, т. 9, с. 112—117.
18. Бракиш Н., Вимба Б., Калниньш А. Сапропели и их использование. Минск, 1958, 111 с.
19. Шарыпов В.И., Кузнецов Б.Н., Береговцова Н.Г. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2006, № 14, с. 73—80.
20. Кузнецов Б.Н., Тарабанько В.Е., Черняк М.Ю. и др. Химия растительного сырья, 2004, № 1, с. 35—39.
21. Mendes R.L., Nobre V.P., Cardoso M.T. Inorg. chim. acta, 2003, № 356, p. 328—334.
22. Ambrosino P., Galvano F., Fogliano V. Talanta, 2004, № 64, p. 523—530.
23. Jianzhong Yin, Xianwen Sun, Xinwei Ding. Separ. sci. and technol., 2003, v. 38, № 16, p. 4041—4055.
24. Castells P., Santos F.J., Galceran M.T. J. Chromatogr., 2003, № 1010, p. 141—151.
25. Xueli Cao. Ibid., 2003, № 1021, p. 117—124.
26. Chartier T., Bordet F., Delhomme E., Francois Baumard J. J. Europ. Ceramic Soc., 2002, № 22, p. 1403—1409.
27. Madras G., Kulkarni C. Fluid Phase Equilibria, 2003, № 209, p. 207—213.
28. Prajapati D., Gohain M. Tetrahedron, 2004, № 60, p. 815—833.
29. Petrova E., Crampon C., Ali E. e. a. Fluid Phase Equilibria, 2003, № 213, p. 153—162.
30. Платонов В.В., Галкина И.С. Гуминовые кислоты сапропелей: современное состояние проблемы, взаимосвязь их химической структуры и биологической активности. СПб, 2000, с. 25.
31. Платонов В.В., Охочинская О.Д., Проскураков В.А. и др. Химические особенности гуминовых кислот сапропеля Ахтубинской поймы и их биологическая активность. СПб, 2000, с. 17.
32. Вимба Б., Ланса Э., Краулер Я. Тр. Латвийской сельскохозяйственной академии, 1970, т. 24, 157 с.
33. Шведов Д.А., Кузин С.А., Андреева А.И. Химия тверд. топлива, 1934, № 5, с. 107—114.
34. Казаков Е.И., Покровская Л.С. Там же, 1971, № 5, с. 76—77.
35. Шмаков П.Ф., Третьяков А.Г., Левицкий В.А. Тр. Омского ветеринарного ин-та, 2005, с. 51—70.
36. Бакшеев В.Н. Сапропель вчера, сегодня и завтра. Монография. Тюмень: ООО РИА «Блиц-Пресс», 1998, с. 80.
37. Бакшеев В.Н., Ямов В.З., Сорокин М.И. Сапропель, его добыча и использование в животноводстве. Монография. Новосибирск, 2000, с. 144.
38. Горожанкина Г.И., Пинчукова Л.И. Трубопроводный транспорт нефти, 2004, № 4, с. 31—36.
39. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Левицкий В.А. Омский научный вестник, 1998, вып. 4, с. 88—91.
40. Плаксин Г.В., Левицкий В.А., Шипицын Д.В., Третьяков А.Г. Высокие технологии добычи, глубокой переработки и использования озерно-болотных отложений. Матер. междунауч.-практ. конф. Томск, 2003, с. 108—109.
41. Патент РФ № 2264253, 2005.
42. Мальцева Н.А. Животноводство России, 2005, № 1.
43. Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Савченко И.А. и др. Омский научный вестник, 2006, № 3(37), с. 168—174.
44. Мальцева Н.А., Шилов В.Г., Шмаков П.Ф., Шилов Е.Г. Достижения и актуальные проблемы животноводства Западной Сибири. Сб. научных тр. Омск: Изд-во ОмГАУ, 2000, с. 99—104.
45. Зайнчковский В.И., Чернышев А.К. Сельское хоз-во, 2003, № 7, с. 25.
46. Насырова И.А., Степанова Т.А., Володина Г.В. и др. Омский научный вестник, 2006, № 3(37), с. 160—164.
47. Патент РФ № 2279475, 2006.
48. Патент РФ № 2214254, 2003.

ABSTRACTS

Composition nanomaterials on the basis of the acid-activated montmorillonites. V.P.Finevich, N.A.Allert, T.R.Karpova, V.K.Duplyakin Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

Properties of Ca-, Na-montmorillonites and their acid activation products have been studied by means of modern physicochemical analysis methods. New data confirming the mechanism of montmorillonites acid activation as a process of their successive cations removal have been presented. Features of formation of composite materials and their properties based on the acid-activated montmorillonites and alumina have been considered. Availability of their application as supports for catalysts and sorbents has been shown.

Anion-modified metal oxides as catalysts for clean motor fuels production. A.V.Lavrenov, I.A.Basova, M.O.Kazakov, V.P.Finevich, O.B.Belskaya, E.A.Buluchevskii, V.K.Duplyakin Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

Experimental data about synthesis, structure and physicochemical properties of alumina, zirconia and titania

modified with haloids, sulfate, boria and tungsten oxide have been summarized. Catalytic processes for production of clean motor fuels with low aromatics and sulfur content based on anion-modified metal oxides have been presented. At the same time, up-to-date processes of arenes hydroisomerization and diesel production from vegetable feed along with traditional reactions of hydrocarbons oligomerization, isomerization, alkylation have been viewed.

«Salt in porous matrix» sorbents in the processes of hydrocarbon refining. E.A. Buluchevskii, A.V. Lavrenov, V.K. Duplyakin Ross. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I.Mendeleeva), 2007, v. LI, № 4.

Data about synthesis and physicochemical properties of composite «salt in porous matrix» water sorbents have been summarized. Comparative analysis of features of kinetics and dynamics of gases and liquids drying by these sorbents has been carried out. Special attention was paid to the possibilities of industrial application of «salt in porous matrix» sorbents in different hydrocarbon refining processes.