

Koksnes ķīmija ○ *Химия древесины*

Н. Бракш, Б. Вимба и А. Калниньш

**О СВОЙСТВАХ И ПУТЯХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
САПРОПЕЛЕЙ ЛАТВИЙСКОЙ ССР**

Сапропелевые отложения, залегающие на дне озер и торфяников, образовавшихся в результате зарастания водоемов, весьма распространены во многих районах Советского Союза.

Образование современных сапропелей связано с наличием водоемов послеледникового периода; холмисто-моренный рельеф представляет собой арену наиболее интенсивного накопления сапропелевых отложений.

Сапропелевыми ресурсами богаты, например, Ленинградская, Калининская, Ивановская, Челябинская и другие области, а также Белорусская ССР, Прибалтика и т. д.

В одной лишь Латвийской ССР при разведке местных торфяных ресурсов сапропелевые отложения, подстилающие залежи торфа, обнаружены уже в более чем 400 торфяниках (1). Наряду с этим в республике насчитывается несколько тысяч озер, которые также содержат значительные запасы сапропелей.

Сапропелевые отложения нужно рассматривать как многосторонне используемое местное сырье; его в зависимости от степени минерализации (зольности) и химических свойств можно использовать либо для химико-технологической переработки (малозольные сапропели), либо для нужд сельского хозяйства (в качестве удобрения почвы и для подкормки домашних животных) и медицины (лечебные грязи).

Химико-технологическое использование малозольных сапропелей для получения искусственного жидкого горючего и ряда других продуктов особое значение имеет в союзных республиках Советского Союза, не имеющих месторождений других минеральных топлив, — например, нефти, ископаемого угля и горючих сланцев.

**ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА
САПРОПЕЛЕЙ ЛАТВИЙСКОЙ ССР**

Зольность изученных болотных и озерных сапропелей Латвийской ССР, охватывающих около 150 различных месторождений, составляет от 5—6% до 70—77% (1, 2). При этом большая часть этих сапропелей оказалась сравнительно малозольной (зольность на сухую массу A^c ниже 30—35%), и они являются подходящим сырьем для химико-технологического производства.

Элементарный состав горючей массы изученных местных сапропелей колеблется в следующих пределах: $C = 50,8 \div 59,2\%$; $H = 6,6 \div 7,4\%$; $N = 4,7 \div 5,4\%$; $S = 0,6 \div 1,4\%$; $O = 27,9 \div 35,2\%$ (3).

Некоторые образцы малозольных сапропелей ($A^c = 10,9—13,6\%$) были

подвергнуты также групповому анализу, который, считая на органическую массу, дал следующие результаты: битумы $A=4,8 \div 10,7\%$; битумы $C=2,7 \div 3,5$; водорастворимые вещества $4,8 \div 8,8\%$; гемицеллюлозы $=13,6 \div 20,5\%$; гуминовые кислоты $15,0 \div 29,1\%$; целлюлоза $1,5 \div 3,0\%$; негидролизуемый остаток $9,9 \div 22,6\%$ (3).

ПОЛУКОКСОВАНИЕ САПРОПЕЛЕЙ

Выход первичного дегтя. Одним из важнейших показателей, указывающих на пригодность данного вида топлива в качестве сырья для химической переработки, является выход первичного дегтя при швелевании в стандартной алюминиевой реторте.

Произведенные исследования показали, что для малозольных сапропелей Латвийской ССР (при зольности их $A=6 \div 20 \div 35\%$) выход первичного дегтя колеблется в пределах примерно $20 \div 25 \div 28\%$, считая на сухую массу, и $\sim 24 \div 37,5\%$, считая на органическую массу сапропеля (2).

Для сравнения отметим, что выходы первичного дегтя из местных торфов найдены в пределах $13-21\%$ на сухую и $14-22\%$ на органическую массу торфа (4). Таким образом, малозольные сапропели Латвийской ССР по выходам первичного дегтя превосходят местные торфа и должны рассматриваться как ценное сырье для термической переработки.

Состав первичного дегтя. При разгонке сапропелевых дегтей (полученных в трубчатой реторте укрупненных размеров с внешним обогревом) и после очистки полученных фракций в лабораторных условиях было получено рафинированных продуктов: бензина (до 200°C) $15 \div 17\%$; среднего масла ($200-270^\circ\text{C}$) $15 \div 17\%$, вязкого масла (с температурой кипения выше 270°) $14 \div 15\%$ и очищенного парафина $10 \div 12\%$ от (безводного) дегтя. Суммарный выход очищенных нейтральных продуктов в лабораторных условиях в среднем составляет около 60% от безводного сапропелевого дегтя (5).

Наряду с нейтральными маслами, парафином и т. д. сапропелевые дегти содержат также фенолы ($4 \div 11\%$) и значительные количества пиридиновых оснований ($\sim 5 \div 10\%$ от дегтя), которые являются ценным сырьем для химической промышленности.

Выход полукокса в стандартной (20 г) алюминиевой реторте, считая на горючую массу сапропеля, составляет обычно $24 \div 32\%$, что при зольности $A^c=10 \div 20\%$ соответствует примерно $35 \div 45\%$ на абсолютно сухой сапропель. Содержание горючей массы в полукоксе при таких условиях колеблется в пределах $\sim 55 \div 75\%$, и теплотворная способность такого полукокса равна $Q_{\text{н}} \approx 3,5 \div 5$ тыс. ккал/кг, содержание серы $<1\%$ (в среднем $\sim 0,85\%$) (6). Эти данные показывают, что сапропелевый полукоккс является достаточно хорошим энергетическим топливом.

Выход газов полукоксования в алюминиевой реторте колеблется в пределах примерно $85 \div 115$ мл на один грамм горючей массы сапропеля: из них неконденсируемых газов около $75 \div 105$ мл/г. Теплотворная способность полученного «безвоздушного» газа, содержащего до 10% (объемных) углеводородов, равна $Q_{\text{н}} \approx 4700 \div 5700$ кал/л, а неконденсируемого газа $\sim 2300 \div 3200$ кал/л.

В подсмольных водах, полученных при перегонке воздушно-сухого сапропеля (с влажностью $W=11 \div 14\%$), общее содержание фенолов найдено $1,2 \div 1,4\%$, летучих пиридиновых оснований — $1,1 \div 1,4\%$, аммиака — $2,4 \div 2,6\%$, метанола — $0,9 \div 1,2\%$, ацетона — $1,0 \div 1,3\%$ и карбоновых кислот (в пересчете на CH_3COOH) — $1,5 \div 2,1\%$.

Считая на горючую массу сапропеля, это составляет: аммиака $\sim 1,0\%$; органических кислот (CH_3COOH) $0,6 \div 0,9\%$; метилового спирта $\sim 0,4\%$ ($0,35 \div 0,47\%$); ацетона $\sim 0,4 \div 0,5\%$ ($0,38 \div 0,54\%$); фенолов $\sim 0,5\%$ ($0,46 \div 0,58\%$); пиридиновых оснований $\sim 0,5\%$ ($0,43 \div 0,56\%$) (6).

Опыты показали, что выделение из подсмольной воды сапропеля, например, аммиака, метанола и ацетона, не представляет особых затруднений.

Согласно данным, полученным нами в лабораторных условиях и в установке укрупненных масштабов (7), при полукоксовании сапропеля зольностью $A = 10 \div 20\%$ с последующей переработкой дегтя и подсмольной воды, считая на одну тонну сухого топлива, можно получить: полукокса $350\text{--}450$ кг ($C_{\text{H}}^p \approx 3,5 \div 5$ тыс. ккал/кг), жидкого топлива $\sim 75 \div 90$ ($\div 100$) кг, парафина $20 \div 25$ кг, фенолов $7 \div 15$ кг, пиридиновых оснований $10 \div 15$ кг, растворителя (метанол + ацетон) $7 \div 8$ кг и сульфата аммония, идущего на удобрение, ~ 30 кг. Общий выход ценных продуктов из дегтя и подсмольной воды составляет примерно $150\text{--}180$ кг на одну тонну абсолютно сухого сапропеля, в том числе $\sim 100 \div 120$ кг нейтральных очищенных продуктов (бензин, керосин, тяжелые масла, парафин). Эти данные вычислены на основе предположения, что выход дегтя в промышленных условиях составлял бы только $\sim 70\%$ от лабораторного, поэтому они должны рассматриваться как весьма умеренные.

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ САПРОПЕЛЯ

Наряду с полукоксованием большой интерес в качестве метода получения искусственного жидкого топлива и других продуктов представляет термическое растворение сапропеля (8, 9, 10).

В качестве сырья для растворения в наших опытах были использованы местные малозольные сапропели трех различных месторождений ($A = 10 \div 15 \div 20\%$, $W = 3 \div 6\%$). В качестве растворителей были применены: 1) антраценовое масло, 2) тяжелые продукты переработки нефти — цилиндрическое масло 6 (ГОСТ 3190 — 46) и мазут; 3) дистиллят сапропелевого дегтя (фракция $270\text{--}350^\circ\text{C}$) и 4) продукты переработки древесины — «тяжелое масло» живицы и сосновая смола (фракция выше 200°C).

Растворение было произведено в автоклаве с мешалкой в температурном интервале $\sim 350\text{--}450^\circ\text{C}$, при давлении $25\text{--}30$ атм; состав смеси — сапропель: растворитель = $1 : 3$; время нагревания смеси при температуре растворения — 10 минут.

Обнаружено, что оптимальной температурой термического растворения сапропеля, в зависимости от химической природы растворителя, является интервал $400\text{--}410\text{--}420^\circ\text{C}$. При этой температуре «степень растворения» органической массы сапропеля составляла: в антраценовом масле $\sim 89\%$, в цилиндрическом масле $\sim 79 \div 82\%$, в мазуте $\sim 74\%$, в дистиллятах сапропелевого дегтя $\sim 67 \div 69\%$ и в тяжелом масле живицы $\sim 54\%$.

Суммарный выход жидких продуктов («сырых масел»), считая на общую органическую массу смеси сапропеля и растворителя, при оптимальной температуре растворения найден: в антраценовом масле $\sim 90 \div 92\%$, в цилиндрическом масле $\sim 86 \div 88\%$, в мазуте $\sim 83 \div 85\%$, в дистиллятах сапропелевого дегтя $\sim 69 \div 76\%$, в тяжелом масле живицы $\sim 81,5\%$ и в сосновой смоле $\sim 60\%$.

Фракционный состав жидких продуктов термического растворения сапропеля зависит главным образом от температуры растворения и группового состава растворителя (который определяет термическую стойкость

последнего), а также частично от химических свойств сапропеля. Выход легких фракций до 300°C при температуре растворения сапропеля 400—420°C найден: в антраценовом масле ~ 45 ÷ 52%, в цилиндрическом масле ~ 30 ÷ 32%, в мазуте ~ 21 ÷ 24%, в дистиллятах сапропелевого дегтя ~ 23 ÷ 24%, в тяжелом масле живицы ~ 60% и в сосновой смоле ~ 61% от общей органической массы смеси. При этом сырые масла до 300°C, полученные в результате растворения сапропеля в цилиндрическом масле, мазуте, тяжелом масле живицы и в сосновой смоле, характеризуются более легким (облегченным) фракционным составом, чем продукты растворения в антраценовом масле, которое является термически наиболее стабильным.

От химической природы растворителя в сильной мере зависит также групповой состав полученных нейтральных масел. Так, в продуктах растворения сапропеля в антраценовом масле преобладают ароматические углеводороды (~ 62 ÷ 65 объемных %), а в цилиндрическом масле — парафины + нафты (~ 52 ÷ 56 объемных %) и т. д.

Содержание фенолов и пиридиновых оснований в легких сырых маслах до 300°C колеблется в широких пределах, в зависимости от химической природы растворителя, а также сапропеля.

При растворении сапропеля в цилиндрическом масле получено фенолов 1,45%, а пиридиновых оснований 1,56%, считая на общую органическую массу смеси, или соответственно 5,8 и 6,2% в пересчете на органическую массу сапропеля.

Так как в самом растворителе эти компоненты не обнаружены, то можно предполагать, что они в процессе растворения образовались за счет органической массы сапропеля, в количестве ~60 кг каждого компонента на одну тонну, что значительно превышает выходы фенолов и пиридиновых оснований при полукоксовании сапропеля.

Общий выход жидких продуктов при термическом растворении, считая на одну тонну органической массы сапропеля и принимая полную регенерацию растворителя, на основе полученных данных колеблется в следующих пределах: при растворении сапропеля в антраценовом масле ~600 ÷ 680 кг, в цилиндрическом масле ~430 ÷ 520 кг, в мазуте ~310 ÷ 320 кг и в тяжелом масле живицы ~260 кг.

Сравнивая эти результаты с выходами первичного дегтя при полукоксовании сапропеля (~27 ÷ 33% от органической массы), приходим к выводу, что при термическом растворении наиболее эффективные растворители (напр., антраценовое и цилиндрическое масло) дали примерно в 1,5—2 раза больше жидких продуктов. Поэтому с точки зрения получения жидкого топлива, а также фенолов и пиридиновых оснований, термическое растворение сапропеля по сравнению с полукоксованием его имеет известные преимущества.

ЭКСТРАКЦИЯ И ОКИСЛЕНИЕ САПРОПЕЛЕЙ

При экстракции сапропелей органическими растворителями получают битумы, выход и физико-химические свойства которых зависят от химической природы сапропеля и растворителя. Так, например, при экстракции местных сапропелей с зольностью $A \approx 10$ —11% бензолом получено 3,6 ÷ 6,6%, бензином от 4,0 ÷ 6,4%, а спирто-бензолом 7,3 ÷ 9,9% битумов, считая на абсолютно сухой сапропель (11).

По своим химико-физическим свойствам большинство полученных сапропелевых экстрактов близки к свойствам технических битумов, получаемых при экстракции бурых углей, и, очевидно, могут служить в качестве их заменителей.

- | | |
|--|--------|
| 1) древесных частиц или измельченных других растительных отходов (считая на сухое вещество) | 900 кг |
| 2) сапропеля (считая на сухое органическое вещество) | 100 кг |
| 3) 25% аммиака (или соответствующее количество другой щелочи) | 90 кг |
| 4) фтористого натрия или другого антисептика | 8 кг |
| 5) содержание влаги в плитах после прессования (давление 8—30 кг/см ²) в прессах с обогреваемыми прокладками — около 6%. | |

На метод выдано авторское свидетельство № 111023, и уже строится несколько цехов, где он будет применяться в производственном масштабе.

СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ САПРОПЕЛЯ

Сапропель содержит все необходимые растениям питательные элементы — азот, фосфор, кальций и др., а также ряд микроэлементов — медь, марганец, кобальт, цинк и т. д. (13). Поэтому большой практический интерес представляет также вопрос использования его в качестве органического удобрения. Этот вопрос имеет особое значение как с точки зрения повышения урожайности в сельском хозяйстве, так и с точки зрения рационального (комплексного) использования сапропелевых ресурсов вообще, так как в качестве удобрения можно использовать также и сапропели повышенной зольности, которые весьма распространены, но менее пригодны для химико-технологической переработки.

Наряду с указанными исследованиями сапропелей Латвийской ССР, были проведены также и опыты применения его для удобрения почвы в огородном хозяйстве (14). При этом были использованы как маломинерализованные сапропели с содержанием золы ~25%, так и сапропелит — ил с содержанием минеральных веществ ~75%. В почву сапропель был введен как в чистом виде, так и в смесях с навозом и минеральными удобрениями. Были проведены также опыты применения сапропеля для изготовления питательных кубиков (горшочков) для выращивания саженцев.

В произведенных в 1954 году опытах в результате применения в качестве удобрения воздушно-сухого сапропеля, зольностью ~25% в количестве 30 т/га урожай картофеля (сорт Экспорт) достиг 334 ц/га, тогда как при использовании навоза в том же количестве (30 т/га) было получено 255 ц/га, а минеральных удобрений (P₆₀+K₈₀— контроль) — лишь 207 ц/га картофеля.

Урожай капусты (Амагер) при удобрении тем же сапропелем в количестве 40 т/га составил 630 ц/га; при удобрении навозом (40 т/га) урожай составил 580 ц/га; с поля контроля получено же было лишь 360 ц/га капусты. Опыты также показали, что саженцы капусты развиваются значительно лучше при применении сапропеля в торфо-перегнойных горшочках вместо перегноя.

В последующих опытах 1955 года в качестве удобрения был использован сапропелит — высокоминерализованный ил с содержанием минеральных веществ ~75%. Особенно хорошие результаты были получены в результате применения смеси сапропелита с минеральными удобрениями следующего состава: 4 т вымороженного сапропелита +3 ц суперфосфата +2 ц 40% калийной соли и +1,5 ц нитрата аммония, считая на гектар. При удобрении такой смесью на легкой песчаной почве был получен урожай картофеля 178%, тогда как удобрение навозом в количестве 20 т/га дало лишь 153% по сравнению с контролем.

Интересно отметить, что в вариантах с сапропелем растения (напр., цветная капуста, огурцы, кукуруза, а также цветочные культуры) разви-

вались быстрее и зацветали раньше, что для наших местных условий очень важно. Возможно, что этому способствовали микроэлементы и гуминовые кислоты, находящиеся в сапропеле.

Таким образом, на основании проведенных опытов можно сделать вывод, что сапропель как средство удобрения по своей эффективности равен навозу или даже превышает его. Наши исследования в этом направлении продолжаются.

В последнее время в Латвийской ССР по инициативе проф. В. Н. Букина (Институт биохимии АН СССР) начато также изучение местных сапропелей в качестве источника витамина В₁₂, имеющего громадное значение для развития животноводства республики.

ДОБЫВАНИЕ САПРОПЕЛЯ

При практическом использовании сапропелей весьма важным является вопрос их технологической добычи. Этот вопрос до сих пор еще мало разработан и практически полностью еще не решен. В связи с этим не лишены некоторого интереса опыты промышленной добычи сапропеля, проведенные в Латвийской ССР Институтом химии АН ЛССР и Елгавской ММС летом 1952 года по инициативе одного из соавторов настоящей статьи (15).

В наших опытах для добычи сапропеля был использован транспортный плавучий землесосный снаряд зарубежной конструкции производительностью ~500—600 м³ гидромассы/час, предназначенный для мелиоративных работ с максимальной глубиной работы до 4 метров.

Агрегат снабжен дизельным двигателем, который приводит в действие центробежный насос для перекачки гидромассы (пульпы), разрыхляющий грунт венкообразный винт и другие механизмы движения агрегата. Понтон агрегата состоит из отдельных секций, и в разобранном виде его можно транспортировать на автомашинах.

Добыча сапропеля была произведена на болоте «Спигас» Тукумского района. Покрывающий сапропель верхний слой болотных растений и торфа толщиной ~0,5 ÷ 0,75 м удалялся ручным способом — лопатами. Эта операция оказалась трудоемкой и в будущем обязательно требует механизации.

Наблюдения за работой данного землесосного снаряда позволили сделать вывод, что агрегат такого типа с успехом можно использовать для добычи сапропеля, особенно озерного, где отпадает трудоемкая операция снятия (удаления) механически прочного растительного покрова. Важнейшим недостатком в работе агрегата являлись частые остановки вследствие засорения всасывающего трубопровода остатками болотных растений. Полностью устранить этот недостаток можно лишь соответствующей реконструкцией всасывающего узла агрегата.

Концентрация полученной гидромассы в значительной степени зависит от внимательности обслуживания агрегата, и в наших опытах она колебалась в среднем от ~0,6% до ~3,5% сухого вещества (последняя цифра примерно соответствует содержанию сухого вещества в сыром сапропеле данного месторождения). Повышение концентрации гидромассы желательно не только с точки зрения увеличения фактической производительности агрегата (по сухому веществу) и сокращения времени сушки сапропеля, но и с точки зрения качества готовой продукции (воздушно-сухого сапропеля).

Опыты показали, что при малых концентрациях гидромассы (ниже 2% сухого вещества) происходит быстрое расслаивание ее (седиментация)

твердых частиц!) и в результате этого сапропель при дальнейшей сушке его расщепляется (растрескивается) на пластинки, что нежелательно.

Полученная гидромасса по трубопроводам транспортировалась на дренированные поля сушки, устроенные на песчаном грунте с тонким торфяным покровом.

Наблюдения показали, что в таких условиях сапропелевая гидромасса обладает хорошими фильтрующими свойствами (качествами) и большая часть лишней воды из нее удаляется сравнительно быстро, особенно в начальной стадии фильтрации, сейчас же после разлива массы.

В полевых условиях о скорости фильтрации воды гидромассы можно судить, например, по снижению уровня разлитой массы по времени. В наших опытах при первоначальной толщине слоя разлитой гидромассы ~20—30 см в первые часы фильтрации снижение уровня составляло величину порядка ~1,5—2 см/час, постепенно потом снижаясь, а в течение 15—20 часов толщина слоя сократилась примерно наполовину.

При дальнейшей потере влаги гидромассы посредством фильтрации и испарения, при влагосодержании ~80% начинается растрескивание сапропеля на куски, которые при влажности ~70% приобретают некоторую эластичность подобно каучуку, а после высыхания до воздушно-сухого состояния характеризуются значительной твердостью и механической прочностью. При пониженной начальной концентрации и, следовательно, малой вязкости гидромассы, вследствие процессов седиментации твердых частиц, структура гидромассы по вертикали становится неоднородной, слоистой. В таком случае при сушке происходит растекание гидромассы не только в вертикальном, но и в горизонтальном направлениях, в результате чего получается пластинчатый продукт.

Растрескивания гидромассы на куски более или менее регулярной формы (без предвзятого формирования ее), по нашим наблюдениям, можно достичь, если на поверхности гидромассы до появления трещин нанести сеть царапин (линии) глубиной ~1—2 см, по которым тогда происходит растрескивание гидромассы при последующей ее сушке.

Сушка сапропеля при хороших фильтрующих качествах грунта полей разлива протекает достаточно интенсивно и особых затруднений не представляет.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Номалс. Обзор болот Латвии (Болота Курземе и Земгале. Рига, 1937; Обзор болот Видземе и Латгале, 1943).
2. Н. Бракш и Р. Лиелдиенс. Изв. АН Латв. ССР, № 7 (12), 73, 1948.
3. В. Баяр и Н. Бракш. Труды Института химии АН Латв. ССР, 1, 155, 1950.
4. Н. Бракш, В. Шкеле и Дз. Наглиня. Труды ЛСХА, VII, 1958.
5. Н. Бракш и Р. Лиелдиенс. Изв. АН Латв. ССР, № 5 (34), 23, 1950.
6. Н. Бракш и В. Баяр. Изв. АН Латв. ССР, № 2 (31), 97, 1950.
7. Н. Бракш. Изв. АН Латв. ССР, № 11 (16), 101, 1948.
8. Н. Бракш, Б. Вимба, А. Калниньш. Труды ЛСХА, вып. V, 427, 1956.
9. Б. Вимба, Н. Бракш, А. Калниньш. Изв. АН Латв. ССР, № 5 (118), 63, 1957.
10. Б. Вимба, Н. Бракш, А. Калниньш. Изв. АН Латв. ССР, № 6 (119), 69, 1957.
11. Н. Бракш, Н. Милин и А. Титан. Труды ЛСХА, IX, 1958.
12. В. Калниня и А. Апинис. Изв. АН Латв. ССР, № 1 (6), 1948.
13. Е. М. Титов. Труды лаборатории сапропелевых отложений, вып. III, 68, 1949.
14. Б. Вимба, Э. Индриксон, Сад и Огород, № 5, 32, 1957.
15. Н. Бракш, М. Виноде, В. Баяр, Т. Смелтере, В. Шкеле. Неопубликованный отчет Института химии АН Латв. ССР, 1952.