

УДК 552.577:544.42

**ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОРФА  
И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ****<sup>1</sup>Селянина С.Б., <sup>1</sup>Зубов И.Н., <sup>1</sup>Орлов А.С., <sup>2</sup>Гаврилов С.В.,  
<sup>2</sup>Канарский А.В., <sup>3</sup>Хабаров Ю.Г.***<sup>1</sup>ФГБУН Федеральный исследовательский центр комплексного изучения Арктики  
им. академика Н.П. Лаверова УрО РАН, Архангельск, e-mail: gumin@fciarctic.ru;**<sup>2</sup>ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет»,  
Казань, e-mail: ser-gavr@mail.ru;**<sup>3</sup>Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова,  
Архангельск, e-mail: khabarov.yu@mail.ru*

В статье представлены результаты изучения структурных особенностей лигноуглеводного комплекса торфа методом дифференциального термического анализа. Термогравиметрическое исследование выполнено для исходного торфа и продуктов, полученных путем последовательной разборки его органической матрицы за счет извлечения компонентов реагентами различной природы. На основе полученных данных для исследуемых препаратов графическим методом произведен расчет основных показателей, таких как температура начала основного разложения, температура наибольшей скорости потери массы, потеря массы в низкотемпературной и высокотемпературной областях и их соотношение, величина остатка после термодеструкции. Показано, что обработка реагентами щелочной и кислотной природы оказывает существенное и разнонаправленное влияние на структуру и термическую устойчивость лигноуглеводного комплекса торфа. Установлено, что удаление компонентов гуминовой природы из органической матрицы исходного торфа в целом способствует снижению его термической устойчивости. Извлечение углеводной составляющей торфа (легко- и трудногидролизуемых компонентов) напротив приводит к увеличению его термической стабильности. Выявлено, что процесс термодеструкции лигнина Класона торфа (продукта, полученного в результате кислотной обработки) характеризуется высокой равномерностью как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области, на что указывает плавный ход термогравиметрической кривой, и что, по-видимому, обусловлено наличием сопряженных высококонденсированных структур и высокой гетерогенностью состава лигниноподобных соединений торфа. Таким образом, полученные результаты подтверждают тот факт, что последовательное удаление компонентов алифатической и ароматической природы может служить способом целенаправленного варьирования структуры и свойств торфа, что важно при создании функциональных материалов на его основе.

**Ключевые слова:** термодеструкция торфа, гумин, лигнин, дифференциальный термический анализ, термогравиметрия

**DERIVATOGRAPHIC STUDY OF PEAT AND ITS DERIVATIVES****<sup>1</sup>Selyanina S.B., <sup>1</sup>Zubov I.N., <sup>1</sup>Orlov A.S., <sup>2</sup>Gavrilov S.V., <sup>2</sup>Kanarskiy A.V., <sup>3</sup>Khabarov Yu.G.***<sup>1</sup>N. Laverov Federal Center for Integrated Arctic Research of the Ural Branch  
of the Russian Academy of Science, Arkhangelsk, e-mail: gumin@fciarctic.ru;**<sup>2</sup>Kazan National Research Technological University, Kazan, e-mail: ser-gavr@mail.ru;**<sup>3</sup>Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov,  
Arkhangelsk, e-mail: khabarov.yu@mail.ru*

The research aim was to study the structural features of peat ligno-carbohydrate complex by the method of differential thermal analysis. The study was carried out for initial peat samples and products of the step modification of its organic matrix by treating with various agents. The graphical method was used to evaluate the temperature of the beginning of the main decomposition, the temperature of the highest rate of weight loss, the weight loss in the low-temperature and high-temperature areas and the amount of the residue after thermal destruction. The removal of components of humic nature from peat organic matrix contributes to a decrease in its thermal stability. The extraction of peat carbohydrate compounds, on the contrary, increases the thermal stability of the peat. The process of thermal destruction of peat Klason lignin is characterized by high uniformity in both the low-temperature and high-temperature areas, due to the presence of conjugated highly condensed structures and high heterogeneity of the composition of lignin analogues in the peat. The fluency of the thermogravimetric curve indicates it. Thus, the study confirms that the sequential removal of components of aliphatic and aromatic nature can serve as a method of modifying the structure and properties of the peat. This is important for creating peat-based functional materials.

**Keywords:** thermal destruction of peat, humin, lignin, differential thermal analysis, thermogravimetry

Россия характеризуется высокой степенью заболоченности территории по сравнению с большинством стран мира [1]. Торфяные болота, с одной стороны, выполняют ряд важных экологических функций,

а с другой, аккумулируют органическое вещество болотной растительности в виде торфяных отложений, которые интересны как сырье для получения ценных продуктов широкого спектра назначения. Возмож-

ности использования торфа определяются его химическим составом и структурными особенностями. Сложность исследования свойств торфа привносит то, что они как наследуются от растений-торфообразователей, так и формируются в ходе процесса гумификации. При этом происходит накопление термодинамически устойчивых соединений (гуминовых веществ) и образуется сложно организованная многокомпонентная капиллярно-пористая коллоидная система [2]. Одним из признанных способов изучения тонкой структуры и свойств подобных сложных объектов считается дериватография [3–5]. Полученная при этом информация важна для понимания как фундаментальных, так и прикладных аспектов.

В последние годы опубликован ряд работ, посвященных изучению методами термического анализа свойств торфа в целом [3] или торфяных гуминовых кислот [4]. Однако структурные особенности и свойства торфа определяются не только содержанием гуминовых кислот, но и других компонентов (в частности, углеводной и лигнинной природы), а также спецификой их взаимодействия. Поэтому в данной работе предпринята попытка исследования методом дериватографии торфа и производных, полученных путем ступенчатой обработки растворителями различной природы.

#### Материалы и методы исследования

Для исследований использовали образец торфа, отобранный с глубины залежи от 50 см до 2,0 м, а также фракции, полученные из него путем последовательного удаления: гуминовых кислот вместе с щелочерастворимыми примесями (называемых обычно гумином), а затем легко- и трудногидролизуемых веществ (по аналогии с выделением лигнина по методу Класона).

Образец торфа для исследований высушивали при комнатной температуре до воздушно-сухого состояния (влажность  $9,5 \pm 0,5\%$ ), измельчали и просеивали на сите с диаметром отверстий 1 мм. Гуминовые кислоты удаляли из торфа методом щелочной экстракции 1% раствором гидроксида натрия при температуре  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , гидромодуле 100 и постоянном перемешивании в течение 60 мин. Остаток после щелочной экстракции (гумин) отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали до воздушно-сухого состояния. Высушенный гумин далее в две стадии освобождали от гидролизуемой части. На первой – 5%-ным водным раство-

ром  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (гидромодуль 40) при кипячении удаляли легкогидролизуемые соединения, на второй – для растворения трудногидролизуемых полисахаридов проводили двухступенчатый гидролиз первоначально в 72%-ном водном растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при комнатной температуре с последующим разбавлением водой до 3% концентрации по серной кислоте и кипячением. Негидролизуемую часть торфа принимали за лигнин Класона, отделяли на стеклянном фильтре и промывали до нейтральной реакции промывных вод.

Согласно общепринятым методикам [2] степень разложения торфа определяли методом световой микроскопии, зольность – методом сжигания, групповой состав органического вещества – в соответствии с аттестованной авторской методикой [6], элементный состав торфа и его производных – методом сжигания на элементном CHN-анализаторе Euro EA3000.

Термический анализ торфа и его производных осуществляли на термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter в инертной среде, с линейной скоростью нагрева  $5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , в интервале температур 25–800  $^\circ\text{C}$ .

#### Результаты исследования и их обсуждение

Структурные особенности торфа определяются соотношением основных групп компонентов, которые в свою очередь обусловлены видовым разнообразием растительных остатков и условиями торфообразования [2]. Исследуемый образец торфа содержит: гуминовых веществ –  $28,5 \pm 4,3\%$ , легкогидролизуемых веществ –  $43,5 \pm 9,2\%$ , трудногидролизуемых веществ –  $9,0 \pm 2,5\%$ , лигнина –  $19,0 \pm 3,3\%$ , зольность –  $17,3 \pm 4,1\%$ , степень разложения – 40–45%. Анализ компонентного состава и степени разложения исследуемого образца торфа позволяет охарактеризовать его как переходный торф высокой степени разложения.

В процессе ступенчатой разборки происходит последовательное удаление из торфа отдельных фракций соединений. После извлечения щелочью битумов и гуминовых веществ твердый остаток представляет собой гумин, называемый иногда также целлолигнином. Последующие стадии гидролиза разбавленной и концентрированной серной кислотой приводят к растворению соответственно легко и трудно гидролизуемых соединений, а остаток нерастворимых конденсированных соединений принято

считать лигнином по аналогии с разбойкой растительных (преимущественно древесных) природных матриц. Это, с одной стороны, позволяет получать информацию о сложно организованной многокомпонентной капиллярно-пористой коллоидной системе торфа, а с другой – целенаправленно задавать свойства функциональных материалов на его основе путем ступенчатой активации поверхности.

Влияние последовательной разбойки на тонкую структуру торфа наглядно подтверждается в первую очередь данными об изменении элементного состава исходного торфа и лигно-углеводных остатков на разных стадиях разбойки, представленными в табл. 1.

Стоит отметить рост доли N, который обусловлен снижением содержания C и H в процессе извлечения отдельных составляющих из торфа, а также изменение величины показателя H/C, который принято считать критерием ароматичности органического вещества. Он закономерно изменяется по мере удаления из органической матрицы соединений преимущественно ароматической (в случае гуминовых веществ) и алифатической (в случае полисахаридов) природы. Более детальное представление о структуре торфа и взаимодействии его компонентов дают результаты термоаналитических исследований, выполненных в инертной среде, что позволило существенно снизить возможность протекания нежелательных окислительных процессов.

На термограммах (рисунок) представлены термогравиметрическая (ТГ), дифференциально-термогравиметрическая (ДТГ) и дифференциально-сканирующая кало-

риметрическая (ДСК) кривые для каждого из изученных образцов: исходного торфа (а), остатка после извлечения гуминовых веществ (б) и препарата после удаления гидролизующей части (в). По кривым определены температура начала основного термического разложения ( $T_n$ , °C), температура наибольшей скорости потери массы ( $T_{max}$ , °C), потеря массы в низкотемпературной, 50–400 °C ( $\Delta m_{50-400}$ , %), и высокотемпературной, 400–700 °C ( $\Delta m_{400-700}$ , %), областях, а также выход остатка после термодеструкции при 800 °C. Полученные данные представлены в табл. 2.

Характер изменения дифференциально-термогравиметрической кривой отображает изменения в составе и структурной организации торфа, происходящие в процессе последовательной разбойки (рисунок, а–в). На термограммах всех исследуемых образцов при 100–120 °C наблюдается эндотермический эффект, обусловленный удалением адсорбционной влаги, убыль которой по ДТГ кривой для торфа и гумина достигает максимальной интенсивности при 80 °C. Для лигнина (рисунок, в) максимум смещен к 120 °C. При этом убыль массы образца не превышает 5–7 %. При этих температурах из пористой структуры образцов кроме воды могут выделяться летучие компоненты и адсорбированные газы (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и др.) [5]. Дальнейший нагрев образцов приводит к расщеплению ковалентных связей в макромолекулах. Возможно протекание различных реакций, например дегидратации, деметилирования, дегидрирования и т.д. С ростом температуры в первую очередь должно происходить расщепление наиболее слабых ковалентных связей.

Таблица 1

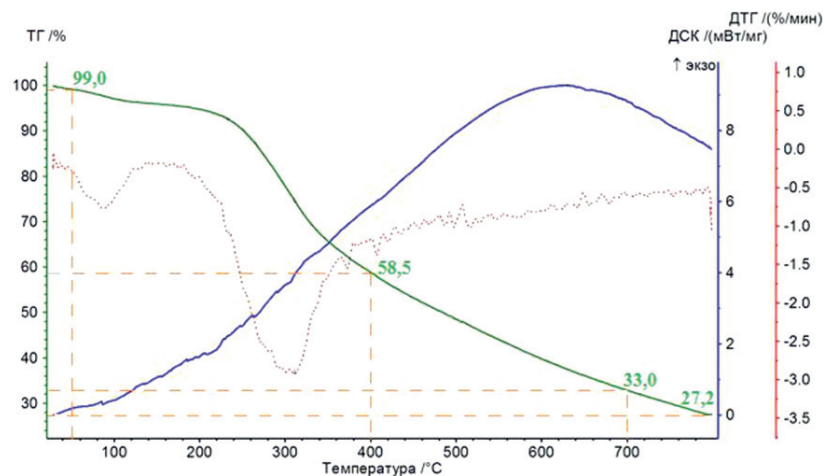
Элементный состав торфа и его компонентов

№	Образец	Выход, %	Содержание элемента, %			H/C, моль/моль
			N	C	H	
1	Исходный торф	100	1,2 ± 0,1	48,9 ± 4,5	6,0 ± 1,3	1,47
2	Гумин	71,5 ± 5,2	1,9 ± 0,8	46,5 ± 9,1	5,9 ± 1,1	1,55
3	Лигнин (Класона)	19,0 ± 3,3	2,7 ± 0,9	45,4 ± 8,6	5,2 ± 1,1	1,37

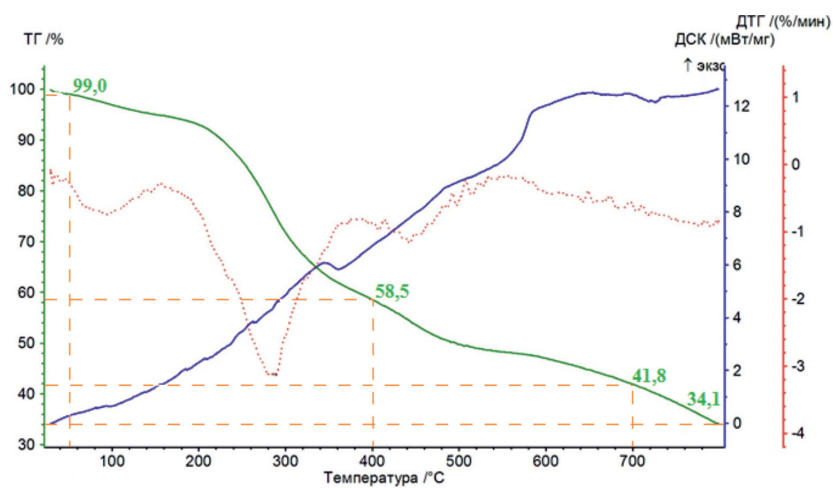
Таблица 2

Термовесовые характеристики торфа и его производных

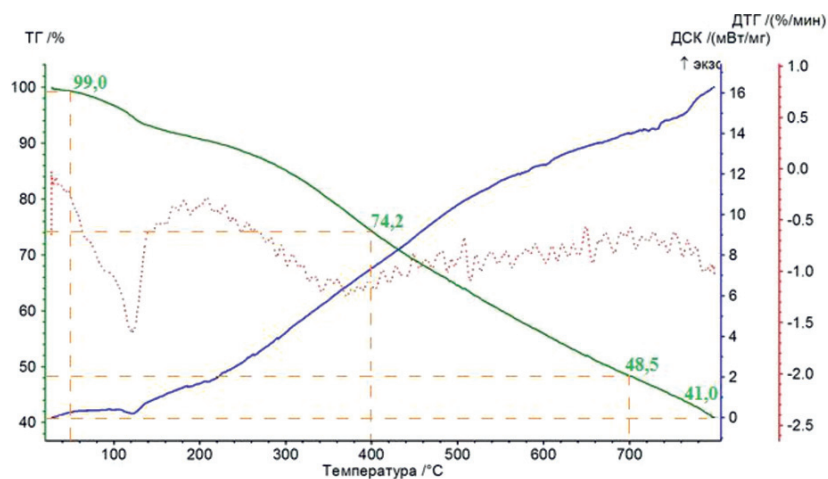
№	Образец	Температура, °C		Потеря массы, %		Z	Остаток по ТГ (800 °C), %
		$T_n$	$T_{max}$	$\Delta m_{50-400}$	$\Delta m_{400-700}$		
1	Исходный торф	180	280-310	40,5	25,5	1,59	27,2
2	Гумин	160	280-290	40,5	16,7	2,43	34,1
3	Лигнин	200	–	24,8	25,7	0,97	41,0



а



б



в

Термограммы (ТГ – термогравиметрическая, ДТГ – дифференциально-термогравиметрическая, ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрическая): а – исходного торфа, б – гумина, в – лигнина



В лигноподобных соединениях ароматической природы энергия ковалентной связи снижена у  $\alpha$ -углеродного атома алифатического радикала (бензильный С-атом), связанного с ароматическим ядром. В среднем она снижена примерно на 20–30 % по сравнению с энергией связи у  $\beta$ - и  $\gamma$ -углеродного атома алифатического радикала. Анализ численных значений ДТГ кривых (табл. 2) свидетельствует о существенных изменениях происходящих с торфом в процессе его последовательной разборки, что выражается в изменении как температур начала разложения ( $T_n$ ) и наибольшей скорости потери массы ( $T_{max}$ ), так и параметра  $Z$ , определяемого как отношение потерь массы в низкотемпературной и в высокотемпературной областях, и характеризующего соотношение алифатических и ароматических фрагментов в образце.

Согласно полученным экспериментальным данным максимальная скорость потери массы для торфа и гумина приходится на 280–310 °С и 280–290 °С соответственно, тогда как при термоллизе лигнина наблюдается лишь незначительный постепенный рост скорости процесса в этой области с последующей стабилизацией на уровне 0,7–1 %/мин. Максимумы скорости на дифференциально-термографических кривых торфа и гумина обусловлены разложением компонентов алифатической структуры. В первую очередь это легко- и трудногидролизуемые вещества, а также алифатические фрагменты гуминовых кислот, наличие которых характерно для исходного образца торфа. Небольшое снижение  $T_{max}$  у гумина, вероятно, вызвано деструкцией клеточных оболочек растений торфообразователей в ходе щелочной обработки. При этом потеря массы в низкотемпературной области для исходного торфа и гумина одинакова и равна 40,5 %.

Убыль массы в высокотемпературной области после щелочной обработки торфа снижается в 1,5 раза, что обусловлено уменьшением доли термодинамически устойчивых ароматических фрагментов за счет удаления соединений гуминовой природы, содержание которых в исследуемом торфе составляет 28,5 %.

Процесс термодеструкции торфяного лигнина характеризуется высокой равномерностью как в низкотемпературной, так и в высокотемпературной области, на что указывает плавный ход термогравиметрической кривой (рисунок, в) и что хорошо согласуется с литературными данными,

представленными в [5] на примере гидролизного лигнина. Данный факт обусловлен наличием сопряженных высококонденсированных структур и высокой гетерогенностью состава лигниноподобных соединений торфа. При этом для лигнина потеря массы в низкотемпературной и высокотемпературной областях примерно равны и составляет 24,8 % и 25,7 % соответственно.

Значение величины остатка по ТГ (800 °С) увеличивается в ряду торф – гумин – лигнин от 27 % до 41 %, что обусловлено, по-видимому, как снижением доли потенциально летучих компонентов в ходе последовательной разборки торфа, так и условиями проведения эксперимента – инертной средой, которая способствует углефикации образца и природой зольных компонентов, не растворимых в ходе обработки торфа щелочными и кислотными реагентами, что приводит к их концентрации в лигнине.

### Заключение

Проведены исследования торфа и продуктов его последовательной разборки методом дифференциальной термогравиметрии. Показано, что обработка реагентами щелочной и кислотной природы оказывает существенное и разнонаправленное влияние на структуру и термическую устойчивость лигноуглеводного комплекса торфа, о чем свидетельствует изменение величины убыли его массы в низкотемпературной и высокотемпературной области. Установлено, что удаление компонентов гуминовой природы из органической матрицы торфа в целом приводит к снижению его термической устойчивости. Извлечение углеводной составляющей торфа (легко- и трудногидролизуемых компонентов) напротив увеличивает его термостабильность. Таким образом, последовательное удаление компонентов алифатической и ароматической природы может служить способом целенаправленного варьирования структуры и свойств торфа, что важно при создании функциональных материалов на его основе.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках темы № АААА-А18-118012390224-1и гранта РФФИ № 18-05-70087.*

### Список литературы / References

1. Greifswald Mire Centre. Database. [Электронный ресурс]. URL: <http://www.greifswaldmoor.de/global-peatland-database-en.html> (дата обращения: 14.08.2020).
2. Лиштван И.И., Базин Е.Т., Гамаюнов Н.И., Терентьев А.А. Физика и химия торфа. М.: Недра, 1989. 304 с.

Lishtvan I.I., Bazin E.T., Gamayunov N.I., Terentev A.A. Peat Physics and Chemistry. M.: Nedra, 1989. 304 p. (in Russian).

3. Shapchenkova O.A., Aniskina A.A., Loskutov S.R. Thermal analysis of organic matter in cryogenic soils (Central Siberian Plateau) // Eurasian Soil Science. 2011. Vol. 44. № 4. P. 399–406. DOI: 10.1134/S1064229311040090.

4. Сартakov М.П., Шпынова Н.В., Кузьменко О.С. Сравнительная характеристика термической устойчивости гуминовых кислот сапропелей Среднего Приобья и Юга Обь-Иртышского бассейна Западной Сибири // Вестник Алтайского государственного аграрного университета. 2013. № 11 (109). С. 49–52.

Sartakov M.P., Shpynova N.V., Kuzmenko O.S. Comparative characteristics of the thermal stability of humic acids of sapropels of the Middle Ob and the South of the Ob-Irtysh basin of Western Siberia // Vestnik Altayskogo gosudarst-

vennogo agrarnogo universiteta. 2013. № 11 (109). P. 49–52 (in Russian).

5. Шевкопляс В.Н., Бутузова Л.Ф., Колбаса В.А., Бутузов Г.Н. Дериватографические исследования углеобразователей и углей ряда метаморфизма // Вестник Донецкого национального технического университета. 2019. № 3 (17). С. 82–91.

Shevkoplyas V.N., Butuzova L.F., Kolbasa V.A., Butuzov G.N. Derivatographical studies of coal precursors and coals of metamorphism range // Vestnik Donetskogo natsionalnogo tekhnicheskogo universiteta. 2019. № 3 (17). P. 82–91 (in Russian).

6. Селянина С.Б., Пономарева Т.И., Орлов А.С., Ярыгина О.Н., Труфанова М.В. МВИ № 88-16365-009-2017 Методика измерений группового химического состава торфа гравиметрическим методом. Свид-во об аттест. выдано 06.12.2017. Номер госрегистрации «ФР.1.31.2018.29621». Архангельск, 2017. 20 с.