

ОЦЕНКА ИЗМЕНЕНИЙ СОСТАВА И СВОЙСТВ ВОЗДУШНО-СУХОГО РАЗНОТИПНОГО ТОРФА МЕТОДОМ ФАКТОРНОГО АНАЛИЗА

А.Г. Зарубин, О.Л. Булгакова

Научный руководитель доцент, Н.В. Чухарева

Национальный исследовательский Томский политехнический университет г. Томск, Россия

Изучению состава и свойств торфа всегда уделялось большое внимание из-за ценности его органической части [1-3]. Материалы на основе торфа находят широкое применение для решения различных задач в отраслях сельского хозяйства, промышленности, а так же для решения ресурсоэффективных экологических задач [4-7]. Но, ввиду того, что торф изначально является сложным природным объектом, включающим органическую и неорганическую составляющие, однозначного подхода при выборе направления его использования к настоящему времени не существует. Данный факт обусловлен разной степенью влияния на свойства получаемых конечных продуктов ботанического состава, типа торфа, степени деструкции органической составляющей и т.д. Поэтому важно сформировать комплексную информационную базу свойств исходного сырья. Но совокупность множества различных характеристик торфа на основе физико-химического и технического методов анализа, с одной стороны, не всегда позволяет исключать часть некорректно полученных данных с учетом всех исследованных свойств, а не одного их ряда, не всегда позволяет выделить специфичность объекта. С другой стороны – не позволяет идентифицировать объекты по исходным характеристикам, например типу, если таковые данные отсутствуют первоначально.

Одним из решений, для достижения поставленной задачи, может быть применение метода факторного анализа, на основе которого возможно осуществить классификацию объектов по набору различных свойств. Указанный метод позволяет представить матрицу наблюдаемых данных (X) в виде произведения двух матриц плюс остаточная ошибка, errors – E [8]:

$$X = SL + E,$$

где L – матрица внутренних факторов свойств (нагрузок, loadings), а S – матрица индивидуальных показателей этих факторов (счетов, scores). Инструментарий факторного анализа позволяет понизить размерность многомерных данных, посредством выделения наиболее существенных факторов и подойти к интерпретации свойств исследуемых объектов в новом факторном пространстве главных компонент (principal component, PC) [9]. Реализация факторного анализа в табличном редакторе Excel описана А.Л. Померанцевым [10]. Факторный анализ находит широкое применение при анализе свойств и состава природных объектов, так в работе [11] авторы использовали факторное пространство главных компонент для объяснения распределения торфов на местности в зависимости от состава.

Цель данной работы – оценка изменений состава и свойств воздушно-сухого разнотипного торфа методом факторного анализа.

В соответствии с поставленной целью выдвинуты следующие задачи:

вычисление матрицы факторов по свойствам воздушно-сухого разнотипного торфа;

выбор наиболее значимых факторов;

интерпретация факторов.

Объекты исследования: двадцать образцов воздушно-сухого разнотипного торфа одиннадцати месторождений Томской области были изучены на ботанический состав [12], элементный состав [13], групповой состав [14], функциональный состав методом ИК-спектроскопии [15] и методом электронного парамагнитного резонанса [16].

Характеристика объектов приведена в табл. 1. Результаты исследования свойств – в табл. 2.

Таблица 1

Характеристика воздушно-сухого торфа

Месторождение	Вид торфа, шифр	Группа	Растения-торфообразователи, (содержание, массовая доля, %)	Степень разложения, %
верховой тип торфа (H)				
Семиозерье	сфагново-мочажинный ВСМ-5	моховая	сфагнум балтикум (60), сфагнум фускум (10), сфагнум магелланикум (10), сфагнум ангусти-фолиум (10), сфагнум майус (5), пушица (5)	5
Темное	фускум-торф ВФ-5		сфагнум фускум (80), сфагнум ангустифолиум (5), сфагнум магелланикум (10), неопределенные остатки (5)	5
Березовая грива	сфагновый ВС-5		сфагнум магелланикум (40), сфагнум папиллоуз (5), сфагнум куспидатум (10), сфагнум фаллак (10), осока топяная (10), осока вздутая (5), шейхцерия (5), хвощ (5), гипновые (5), кустарнички (5)	5
Айгарово	фускум-торф 1 ВФ-10		сфагнум фускум (80), сфагнум магелланикум (10), сфагнум ангустифолиум (5);	10

Характеристика воздушно-сухого торфа

Месторождение	Вид торфа, шифр	Группа	Растения-торфообразователи, (содержание, массовая доля, %)	Степень разложения , %
			кустарнички (5)	
Колпашевское	магелланикум -торф ВМ-10		Сфагнум магелланикум (55), сфагнум фускум (25), пушица (10), осока топяная (5), кустарнички, сосна (5)	10
Саим	сфагнуво-мочажинный, 1 ВСМ-15		сфагнум майус (15), сфагнум куспидатум (25), сфагнум энзени (15), сфагнум линдбергии (15), сфагнум магелланикум (10), сфагнум папиллоуз (5), шейхцерия (10), вересковые (5)	15
Темное	фускум-торф, 2 ВФ-20		сфагнум фускум (70), сфагнум ангустифолиум (10), сфагнум магелланикум (10), кустарнички (5)	20
Семиозерье	пушицево-сфагновый, ВПС-25	травяно-моховая	пушица (50), сфагнум ангустифолиум (30), сфагнум магелланикум (10), сфагнум фускум (5), кустарнички, сосна (5)	25
Колпашевское	пушицево-сфагновый, 1 ВПС-35		пушица (80), сфагнум фускум (5), сфагнум магелланикум (5), сфагнум ангустифолиум (5), кустарнички, сосна (5)	35
Айгарово	шейхцериевый, ВПШ-40	травяная	шейхцерия (60), сфагнум магелланикум (10), сфагнум ангустифолиум (10) сфагнум фускум (5), пушица (5), осока топяная (5), остатки древесины сосны (5)	40
переходный тип торфа (М)				
Семиозерье	шейхцериевый, ППШ-20	травяная	шейхцерия (50), пушица (20), сфагнум субсекундум (10), осока топяная (5), осока вздутая (5), сфагнум магелланикум (5), кустарнички (5)	20
Большое Пивоваровское	пушицево-сфагновый, ППС-25		пушица (35), сфагнум фускум (15), сфагнум магелланикум (20), вахта (15), осока топяная (5), осока вздутая (5), древесные остатки, береза (5)	25
Васюганское	осоково-сфагновый, ПОС-30	травяно-моховая	осока топяная (30), осока вздутая (10), сфагнум фускум (20), сфагнум магелланикум (10), сфагнум ангустифолиум (5), пушица многоколосковая (25)	30
низинный тип торфа (L)				
Гусевское	осоково-гипновый НОГ-25		гипновые мхи (50), осока топяная (25), осока вздутая (15), вахта (5), древесные остатки (5)	25
Березовая грива	осоково-гипновый, 1 НОГ-45	травяно-моховая	гипновые мхи (65), вахта (10), осока вздутая (10), осока топяная (5), сфагнум магелланикум (5), кустарник березы (5)	45
Полуденовское	осоковый 2 НО-25		вахта (55), осока топяная (30), осока вздутая (10), хвощ (5), каллиергон (5), древесные остатки, береза (5), неопределенные остатки (5)	25
Таган	осоковый НО-35		осока вздутая (65), осока топяная (5), хвощ (5), Вахта (10), травяные остатки (15)	35
Васюганское	Осоковый, 1 НО-35	травяная	осока вздутая (45); осока топяная (45), сфагнум майус (5), фускум (5), гипновые мхи (+)	35
Полуденовское	древесно-осоковый, НДО-30	древесно-травяная	древесина сосны (35), кустарнички березы (5), осока топяная (10), осока вздутая (10), осока сближенная (10), осока высокая (10), хвощ (10), папоротник (5), каллиергон (5)	30
Клюквенное	Древесный, НД-30	древесная	древесина сосны (40), папоротник (25), вахта (10), осока топяная (5), хвощ (10), тростник (10), сфагновые мхи (+)	30

Таблица 2

Свойства воздушно-сухого разнотипного торфа

Шифр образца	lg(S)	Б	ГК	НГО	ВРВ+ЛГВ	ФК	Ц	С	Н	N	O+S	D _{3400/1620-1600}	D _{2920/1620-1600}	D _{1250-1200/1620-1600}
ВСМ-5	18,29	4,6	9	8,2	53,6	15,6	9	52,1	6,3	0,88	40,8	2,76	1,66	0,98
ВФ-5	16,14	4,4	10	9,6	52,6	16,2	7,2	49,6	6,0	0,58	43,8	2,84	1,75	0,88
ВС-5	15,62	3,7	18	8,9	47,7	14,7	7	45,0	5,7	3,12	46,1	1,60	1,25	0,77
1 ВФ-10	16,31	3,9	20	10	40,2	18,8	7,1	52,2	5,4	0,74	41,6	2,48	1,49	0,77
ВМ-10	16,27	4	10,1	8	52,4	18,5	7	54,3	4,2	1,74	39,7	2,26	1,31	0,71
1 ВСМ-15	16,41	4,6	14,3	9,9	49,8	16,1	5,3	56,0	6,4	2,39	35,2	1,40	1,38	0,72
2 ВФ-20	15,96	4,4	16,2	10,2	46,1	17,5	5,6	48,6	5,7	3,03	42,6	1,33	1,02	0,54
ВПС-25	16,38	6,3	25	12,4	32,6	18,3	5,4	55,8	6,0	1,54	36,7	1,48	1,49	0,80
1 ВПС-35	16,56	8,2	28	8,2	31,3	18,6	5,7	57,1	6,1	1,31	35,5	1,41	1,45	0,82
ВШ-40	16,56	8	28,9	10,3	30,3	19,7	2,8	57,9	5,9	2,47	33,8	1,23	1,19	0,74
ПШ-20	16,54	4,3	30,4	12,9	33,2	17,2	2	53,8	6,1	2,85	37,3	1,33	1,18	0,66
ППС-25	16,53	3,4	34,1	12	35,9	11,1	3,5	55,9	5,2	2,01	36,9	1,65	1,71	0,82
ПОС-30	16,37	5	25,2	10	39,2	18,6	3	56,9	5,9	2,06	35,1	1,32	1,15	0,75
НОГ-25	15,81	3	30	18,2	33,5	13	2,3	43,4	5,6	5,89	45,2	1,25	0,90	0,46
2 НО-25	16,27	2,2	38	17,5	28,5	11,8	2	58,1	6,7	3,76	31,4	1,19	1,15	0,62
НД-30	16,10	4	43,9	11,9	27,5	10,6	2,1	56,0	6,0	3,05	35,0	1,19	1,01	0,62
НДО-30	16,19	4,2	35	14,1	28,7	12,1	1,9	63,3	6,1	4,38	26,3	1,16	1,10	0,63
НО-35	15,00	2,9	40	16,5	26	12,7	1,9	52,8	6,3	4,45	36,5	1,60	1,21	0,58
1 НО-35	16,06	3,1	38,3	17	27,6	12	2	54,1	6,4	3,56	35,9	1,21	1,05	0,59
1 НОГ-45	15,97	3,1	38	15,9	28,3	13	1,7	53,7	6,1	2,91	37,3	1,49	1,15	0,62

Примечание – lg(S) – логарифм концентрации парамагнитных центров (метод электронного парамагнитного резонанса); Б – содержание битумов, % на daf; ГК – содержание гуминовых кислот, % на daf; НГО – содержание негидролизуемого остатка, % на daf; ВРВ+ЛГВ – содержание водорастворимых и легкогидролизуемых веществ, % на daf; ФК – содержание фульвокислот, % на daf; Ц – содержание целлюлозы, % на daf (метод определения группового состава); С – содержание углерода, % на daf; Н – содержание водорода, % на daf; N – содержание азота, % на daf; O+S – суммарное содержание кислорода и серы, % на daf (метод определения элементного состава); D_{3400/1620-1600}, D_{2920/1620-1600}, D_{1250-1200/1620-1600} – отношения оптических плотностей соответствующих характеристических линий ИК-спектра

Результаты и их обсуждение

На основании данных из табл. 2 были полученные результаты факторного пространства для двенадцати главных компонент, информационное содержание которых в виде графиков полной и объясненной дисперсии остатков представлены на рис. 1.

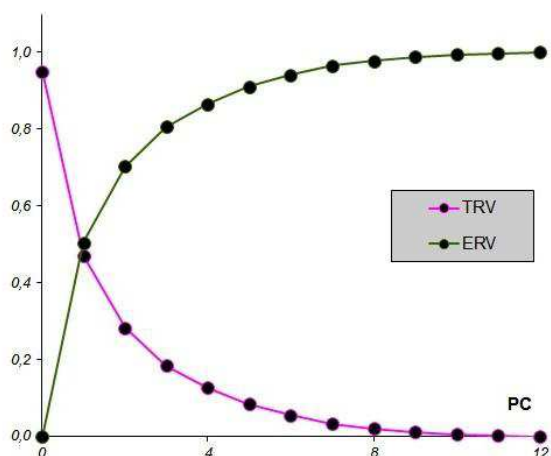


Рис. 1. График полной (TRV) и объясненной (ERV) дисперсии остатков

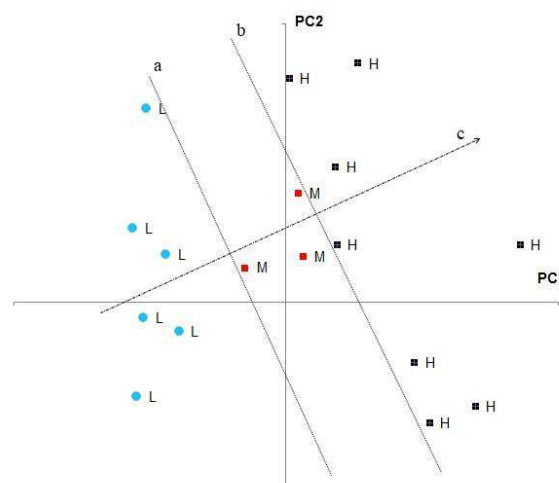


Рис. 2. Факторное пространство PC1–PC2 для воздушно-сухого разнотипного торфа

На рис. 1 видно, что пространство PC1–PC2 (Таблица 3) моделирует 70 % исходных данных и является более информативным, чем остальные пространства PC3–PC12, которые моделируют оставшиеся 30 % данных таблицы 2.

Таблица 3

Факторное пространство PC1–PC2 для воздушно-сухого разнотипного торфа

Шифр образца	PC1	PC2
верховой тип торфа (H)		
ВСМ-5	5,168	0,618
ВФ-5	4,179	-1,127
ВС-5	1,509	-2,750
1 ВФ-10	2,837	-0,655
ВМ-10	3,168	-1,308
1 ВСМ-15	1,130	0,614
2 ВФ-20	0,423	-2,005
ВПС-25	1,101	1,457
1 ВПС-35	1,603	2,576
ВШ-40	0,078	2,414
переходный тип торфа (M)		
ПШ-20	-0,903	0,370
ППС-25	0,379	0,490
ПОС-30	0,267	1,174
низинный тип торфа (L)		
НОГ-25	-3,075	-3,753
2 НО-25	-3,368	0,798
НД-30	-2,639	0,511
НДО-30	-3,075	2,088
НО-35	-3,288	-1,022
1 НО-35	-3,139	-0,172
1 НОГ-45	-2,355	-0,318

Построение факторного пространства PC1–PC2 для исследуемых торфов в зависимости от их типа (рис. 2) позволяет выявить взаимосвязь состава и свойств воздушно-сухого разнотипного торфа.

Из рис. 2 видно, что все исследованные низинные торфа находятся в начальной части факторного пространства PC1–PC2 (до линии **а**), переходные в средней части (между линиями **а** и **б**), а верховые в верхней части (после линии **б**). Так же на рис. 2 заметно симбатное изменение состава и свойств воздушно-сухого разнотипного торфа в направлении вектора **с**.

Выводы

Таким образом, метод факторного анализа применен для оценки изменения состава и свойств воздушно-сухого торфа в зависимости от его типа. Установлена векторная взаимосвязь изменения состава и свойств воздушно-сухого разнотипного торфа в координатах факторного пространства PC1–PC2.

Статья выполнена в рамках конкурса научно-исследовательских проектов ВР Exploration Operating Company Limited («ВР») на основании договора о Пожертвовании компании «Бити Эксплорейшн Оперейтинг Компани Лимитед» №5255 от 04.04.2013г. (Проект «Разработка методики получения сорбционных материалов на основе торфов Томской области» под руководством Н. В. Чухаревой, к.х.н.).

Литература

- Архипов В.С. Битуминозные торфа Томской области / В.С. Архипов, С.Г. Маслов, В.К. Бернатонис и др. – Томск: СГТУ, 2008. – 240 с.
- Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
- Kauko K., Matti S., Teuvo H. Physical properties of peat and palsa formation // Cold Regions Science and Technology. – V. 52, 2008. – p. 408-414.
- Peat in National Economy / Under the General Direction of B.N. Sokolov. – М.: Nedra, 1988. – 268 p.
- Shishmina L.V. Influence of peat humates on flotation of coal / L.V. Shishmina, N.V. Chukhareva, A.V. Kravtsov // Кокс и химия, 2002. – № 2. – С. 7-9.
- Наумова Л.Б., Егорова Л.А., Зарубин А.Г., Алексеева Т.П., Трунова Н.М. Исследование свойств лабильного органического вещества, образующегося при проведении биологической рекультивации на угольном отвале // Бутлеровские сообщения, 2013. – Т. 36. – № 11. – С. 139-145.
- Чухарева Н.В. Определение нефтеемкости торфов томской области / Н.В. Чухарева, Л.В. Шишмина, С.Г. Маслов // Химия растительного сырья, 2013. – № 2. – С. 227-235.
- Шараф М.А., Иллман Д.Л., Ковальски Б.Р. Хемометрика. – Л.: Химия, 1989. – 272 с.
- Brereton R.G. Applied Chemometrics for Scientists. – Wiley, Chichester, UK, 2007. – 379 p.
- Померанцев А.Л. Хемометрика в Excel: учебное пособие. – Томск: Из-во ТПУ, 2014. – 435 с.
- Muller J., Kylander M., Martinez-Cortizas A., Wust R., Weiss D., Blake K., Coles B. and Garcia-Sanchez R. The use of principle component analyses in characterising trace and major elemental distribution in a 55 kyr peat deposit in tropical Australia: Implications to paleoclimate. Geochim. Cosmochim. Acta, 2008. – 72, 449–463.

12. ГОСТ 28245-89. Торф. Методы определения ботанического состава и степени разложения [Электронный ресурс] // Федеральное агентство по техническому регулированию и метрологии: – Режим доступа: <http://protect.gost.ru>.
13. Fadeeva V.P., Tikhova V.D., Nikulicheva O.N. Elemental analysis of organic compounds with the use of automated chns analyzers Journal of Analytical Chemistry, 2008. – V. 63. – № 11. – p. 1094-1106.
14. Лиштван И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
15. Чухарева Н.В., Тихова В.Д., Зарубина О.Н., Шишмина Л.В. Изменение элементного состава и оптических свойств торфа под действием термической модификации // Вестн. КрасГАУ. – Красноярск, 2013. – № 11. – С. 85-93.
16. Сартаков М.П. Характеристика гуминовых кислот торфов Среднего Приобья: дисс. ... докт. биол. наук. – Тюмень, 2012. – 295 с.

МАГНИЙ СИЛИКАТНЫЕ ВЯЖУЩИЕ КОМПОЗИЦИИ

С.К. Казанцева

Научный руководитель доцент Н.А. Митина

Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г.Томск, Россия

Магнезиальные вяжущие вещества — тонкомолотые порошки, состоящие в основном из оксида магния MgO, каустический магнезит получают обжигом природного магнезита $Mg(CO_3)$, температура процесса до 750...850°C, карбонат магния диссоциирует с образованием оксида магния $MgCO_3 = MgO + CO_2$. Обожженный продукт размалывают.

Основными минералами магнезиальных пород, кроме магнезита, являются диопсид $CaMgSi_2O_6$, тремолит $2CaO \cdot 5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot H_2O$, серпентинит $3MgO \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (содержание минерала в породе 70–80 % мас.). Диопсид характеризуется цепочечной структурой пироксенов, тремолит – ленточной структурой амфиболов, серпентинит – слоистой структурой с открытым двухслойным пакетом слоев. Кристаллы диопсида в породах имеют удлинённо-призматическую форму, кристаллы тремолита и серпентинита – волокнистую и игольчатую. Они твердеют при затворении водными растворами солей магния. Магнезиальные вяжущие, затворенные соевым раствором, отличаются интенсивным твердением, высокой прочностью и износостойкостью.

Основным ограничением широкого использования магнезиальных вяжущих является влажность помещения или окружающего воздуха, так как в воде или влажной атмосфере прочность затвердевшего материала резко падает, причиной этому является образование водорастворимых продуктов гидратации и твердения. Многими исследователями проводятся обширные работы по повышению водостойкости изделий на основе магнезиальных вяжущих, но они в основном направлены на подбор состава заполнителя либо добавок в вяжущее [4].

Каустический магнезит получают из природного магнезита $MgCO_3$ обжигом при температуре 700- 800 °C и последующим тонким измельчением. В составе каустического магнезита находится не менее 75% оксида магния MgO. Если каустический магнезит затворить водой, то процесс гидратации идет очень медленно, а затвердевший материал имеет низкую прочность. На практике каустический магнезит затворяют растворами хлорида или сульфата магния. В таких растворах повышается растворимость MgO и резко ускоряется процесс твердения. Каустический магнезит вкуче с раствором хлорида магния активизирует кремнеземсодержащие, алюмосиликатные и другие природные и техногенные вещества. Хлористый магний для этих целей получают при переработке Карабогазской рапы (минерал бишофит) или выпариванием из воды лиманов и некоторых соленых озер. Для этой цели используют также природную каменную соль — карналлит, состоящую из смеси хлоридов магния и калия. Начало схватывания магнезитного теста должно наступать не ранее 20 мин, а конец — не позднее 6 ч после затворения. Уже через сутки прочность затвердевшего вяжущего должна быть не менее 1,5 МПа. Марочная прочность затвердевшего каустического магнезита 40...50 МПа.

Анализ научной информации дает достаточно полное представление о разнообразных направлениях в исследованиях по повышению водостойкости магнезиальных вяжущих. Одно из перспективных направлений увеличения водостойкости воздушных вяжущих – применение добавок, дающих различные эффекты, например:

- введение фосфорсодержащих добавок приводит к образованию нерастворимых комплексных соединений;
- в сочетании с портландцементом водостойкость обусловлена твердением клинкерных минералов;
- неорганические добавки (HCl, H₂SO₄, H₃BO₃) способствует формированию мелкопористых плотных структур;
- органические соединения защищают поверхность затвердевших фаз водонепроницаемой пленкой [2,3].

Эти виды добавок достаточно эффективны, но большинство из них дороги и дефицитны.

Недостатком изделий на магнезиальных вяжущих, получаемых с применением в качестве затворителя раствора хлористого магния, является их повышенная гигроскопичность. Для уменьшения гигроскопичности и увеличения водостойкости, наряду с применением минеральных добавок, целесообразно использовать другие виды затворителей. Основная цель применения затворителей отличающихся от растворов солей магния – получение водонерастворимых соединений, нами предлагается использовать бикарбонат магния, полученный карбонизацией газа CO₂ в автоклаве при давлении 0,9 МПа.