

ОЦЕНКА ТИПОВ УГЛЕЙ ПО ВОССТАНОВЛЕННОСТИ ПО ДАННЫМ ЭКСТРАКЦИИ

Achim Bechtel*, Бутузова Л. Ф., Турчанина О. Н.

*Боннский университет (Германия), Донецкий национальный технический университет

Метод екстракції різними розчинниками використовується з метою вивчення структури вугілля та його раціонального використання. Інтерес до екстрактів підсилюється тим, що до їх складу входять речовини, які важливі для розуміння процесу переходу вугілля у пластичний стан та спікання.

В настоящей работе исследовали экстракты длиннопламенных углей Донецкого бассейна различных генетических типов по восстановленности, характеристика которых приведена в работе [1]. Экстракцию проводили в аппарате Сокслета ускоренного типа (Dionex ASE 200) при температуре 75 °С и давлении 50 bar в течение 1 часа [2]. Навеска угля весом 7 г обрабатывалась дихлорметаном. Затем предварительно высушенные экстракты экстрагировали смесью гексана с дихлорметаном (80:1) с целью выделения нерастворимых в смеси асфальтенов. Фракции органической массы угля, растворимые в гексане, разделяли на насыщенные, ароматические углеводороды и полярные гетеросоединения методом жидкостной хроматографии среднего давления (Köhnen-Willsch MPLC) на силикагеле. Насыщенные и ароматические углеводороды анализировали методом ГХ–масс–спектрометрии на приборе Finnigan MAT GCQ. Определение индивидуальных компонентов основывалось на времени их удерживания в общем ионном потоке и сравнении его с известными данными для индивидуальных соединений. Характеристика экстрактов

№	Т и п	C _{орг} , вес. %	Выход экстракта, мг/г C _{орг}	Относительное содержание (%):			
				асфальте- нов	ароматически х углеводородо в	алифатичес ких углеводоро дов	(N+S+O)
1	<i>a</i>	76,70	10,80	59	15	5	21
2	<i>a</i>	76,30	10,54	53	17	4	26
1'	<i>в</i>	71,90	13,54	36	30	5	30
2'	<i>в</i>	69,00	15,77	37	25	6	31

приведена в табл. 1.

Таблица 1 - Характеристика экстрактов, полученных из углей разных генетических типов

Как видно из таблицы, выход дихлорметанового экстракта из углей типа *в* выше, чем из углей типа *а*, что согласуется с данными [3] о повышенной растворимости восстановленных углей. При этом количество растворимого органического вещества линейно связано с атомным отношением H^{daf} / C^{daf} (рис.1), а литературные данные [3] хорошо ложатся на полученную зависимость.

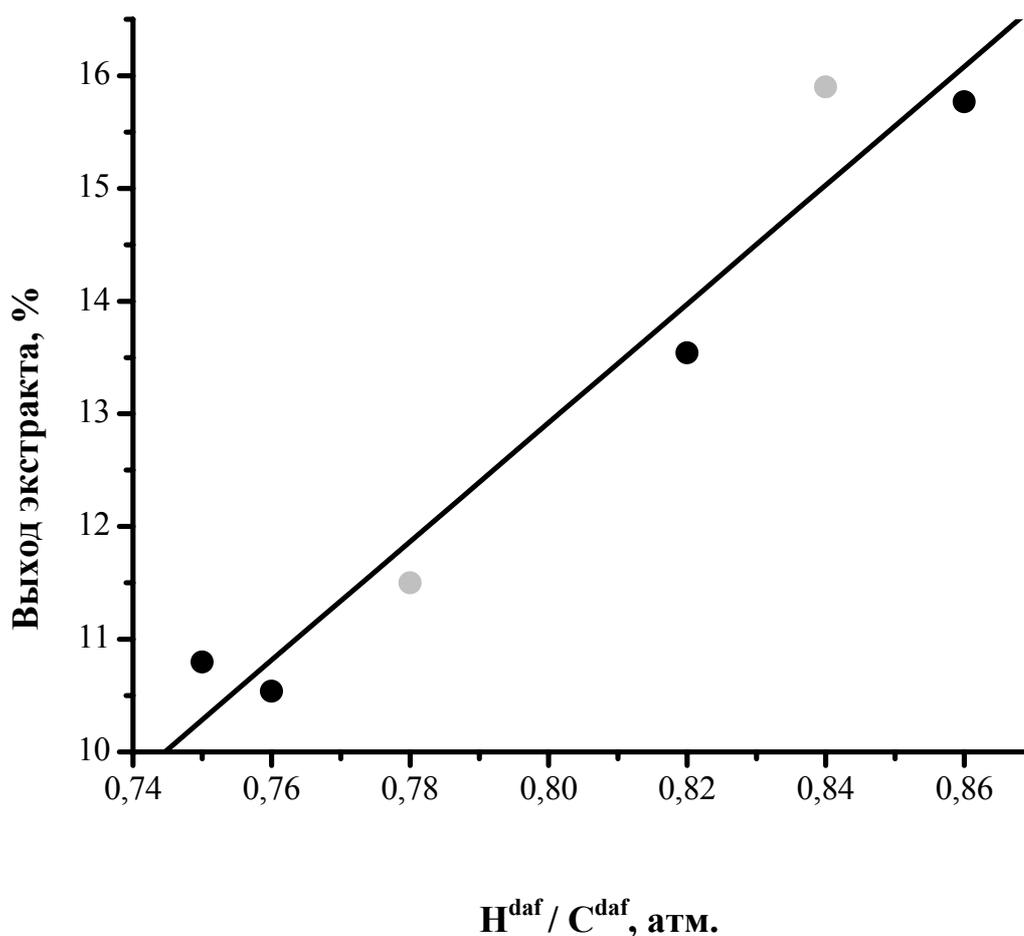


Рис. 1. Зависимость выхода экстракта от атомного отношения H^{daf} / C^{daf} (серые точки – литературные данные)

Для экстрактов, полученных из углей восстановленного типа, характерно более высокое содержание полярных гетеросоединений; относительное содержание ароматических углеводородов почти в 2 раза выше, что соответствует их способности формировать спекшился полукоксы и коксы даже из низкометаморфизованных углей. Количество асфальтенов, являющихся очень реакционноспособной частью экстрактов, выше для углей слабовосстановленного типа. По данным [4], основная

часть асфальтенов переходит в состав “первичной” смолы вместе с наиболее крупными отщепленными фрагментами макромолекулы угля. Несомненно, выделяясь на первых стадиях термического разложения, они играют важную роль в процессах формирования пластического состояния и структуры кокса. С другой стороны, если асфальтены сохранились в неизменном состоянии, то они несут важнейшую информацию о процессе образования твердого топлива и, вероятно, состоят из остатков лигнина, липидов и смол с примесью продуктов метаболизма бактерий.

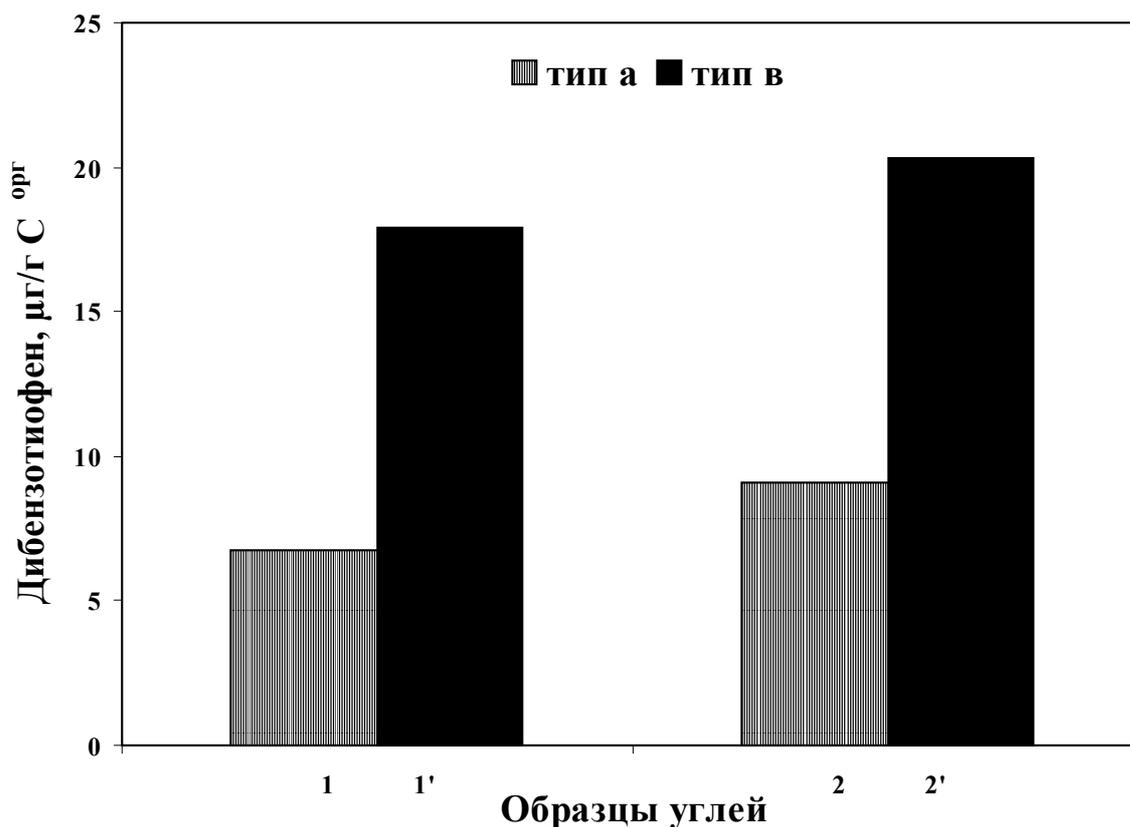
При анализе фракций насыщенных и ароматических углеводов были идентифицированы следующие компоненты: алканы, нафталин, фенантрен, дифенилы и их производные, дибензотиофен и дибензофуран, а также известные биомаркеры – стераны, гопаны, стероиды и др. (табл.2).

Таблица 2 - Результаты ГХ – масс – спектрометрии

№ пика	Идентифицированные компоненты	Образцы углей			
		1	2	1'	2'
1	Сумма n-Алканы	60.06	27.93	36.54	73.36
2	Пристаны / n-C ₁₇	5.58	6.82	6.40	2.34
3	Фитаны / n-C ₁₈	1.10	1.41	1.71	0.93
4	Пристаны / Фитаны	5.64	5.45	4.24	2.99
5	C ₂₇ Стераны	0.92	0.58	5.73	10.36
6	C ₂₈ Стераны	0.73	0.44	3.76	7.53
7	C ₂₉ Стераны	3.28	2.47	5.81	17.19
8	Диастераны	1.36	0.75	5.73	13.35
9	αβ Гопаны	26.93	16.93	25.57	69.23
10	βα Гопаны	10.46	7.23	8.17	27.54
11	Гопаны	37.80	24.52	34.22	97.16
12	Дитерпеноиды (Насыщ.)	3.87	4.76	4.87	8.04
13	Дитерпеноиды (Аром.)	8.88	17.24	26.94	29.34
14	Дитерпеноиды (Насыщ.+Аром)	12.75	22.00	31.81	37.38
15	Нафталин	1.60	1.34	4.26	1.17
16	Метил-нафталины	18.39	15.08	33.25	11.22
17	Диметил-нафталины	45.25	45.82	67.23	39.91
18	Триметил-нафталины	50.89	29.70	65.84	64.55
19	Фенантрен	11.10	15.69	35.82	14.93
20	Метил-фенантрены	29.02	28.67	64.26	46.09
21	Метил-дифенилы	6.40	8.61	14.45	16.25
22	Диметил-дифенилы	21.17	20.37	31.85	45.18
23	Триметил-дифенилы	17.04	18.90	40.68	55.45
24	Дибензофуран	4.71	5.03	16.03	14.74
25	Дибензотиофен	6.77	9.09	17.91	20.34

Рис.2. Гистограмма содержания дибензотиофена в экстрактах углей разных генетических типов по восстановленности

Анализируя данные ГХ-масс-спектрометрии (табл. 2), можно заключить, что экстракты из углей восстановленного типа отличаются более высоким содержанием стеранов, гопанов, дибензотиофена, дифенилов, дибензофурана в сравнении с экстрактами из слабовосстановленных углей. Гистограмма содержания дибензотиофена в



экстрактах (рис.2) показывает, что его концентрация ~ в 3 раза выше для экстрактов, полученных из восстановленных углей: тип *в* - 17,9 – 20,3 мг/г C_{орг}, тип *а* - 6,8 – 9,1 мг/г C_{орг}.

Более высокое содержание гопанов, известных биомаркеров бактерий, в экстрактах из углей восстановленного типа объясняется тем, что микробиологическая деятельность анаэробных бактерий, в том числе сульфатредуцирующих, активизируется в солоноватой морской воде. В этих условиях продолжаются биохимические реакции, охватывающие всю массу остатков растительного материала. Данные ГХ-масс-спектрометрии указывают на существование линейной связи между содержанием гопанов в экстрактах и атомным отношением S^{daf}_o/C^{daf} (рис. 3)

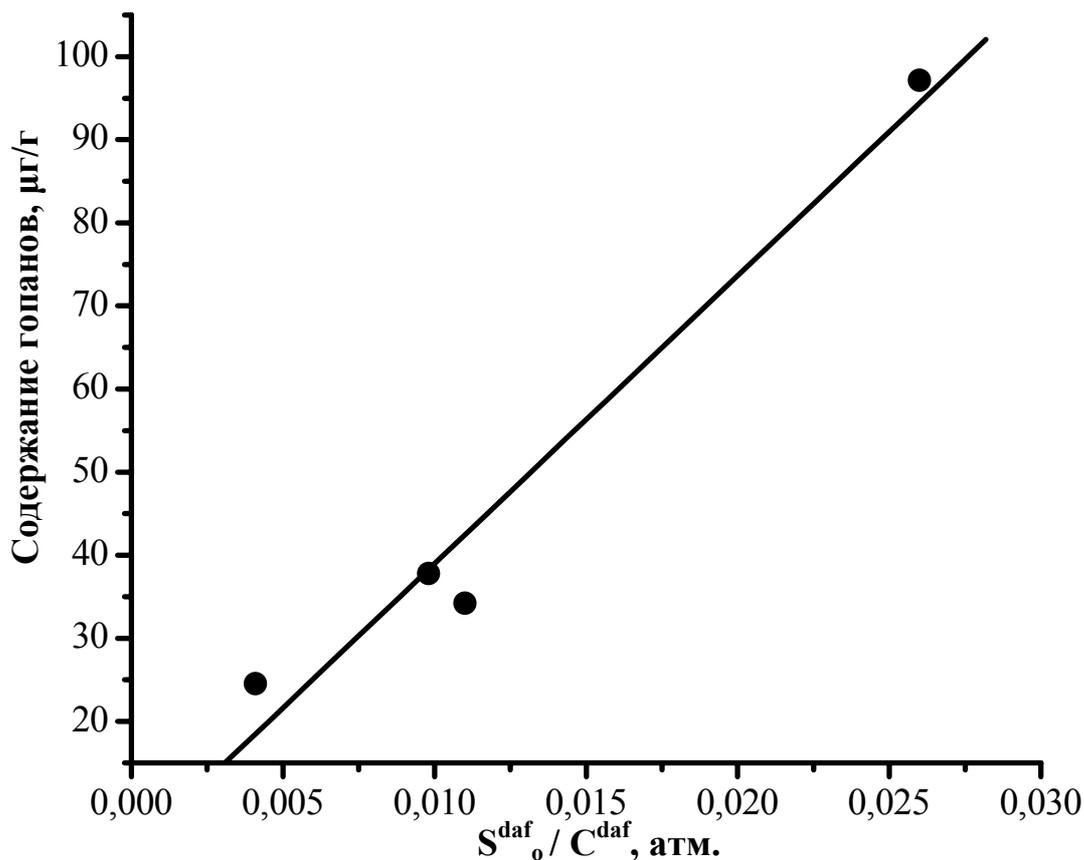


Рис.3. Зависимость содержания гопанов в экстрактах из углей разных генетических типов по восстановленности от атомного отношения S_{o}^{daf} / C^{daf}

Содержание стеранов в экстрактах из углей восстановленного типа также выше, чем в экстрактах из слабовосстановленных углей. Этот факт отражает степень консервации остатков продуктов фотосинтеза высших растений. Для углей типа *в*, формирующихся в присутствии морских вод, ограничивающих поступление кислорода, характерна более глубокая консервация растительного материала. Последний разлагается в меньшей степени по сравнению с слабовосстановленными углями. Содержание стеранов в экстрактах из разновосстановленных углей увеличивается симбатно с увеличением атомного отношения S_{o}^{daf} / C^{daf} (рис.4) [2, 5 – 8].

Таким образом, полученные данные показывают зависимость состава экстрактов от условий формирования углей на стадии диагенеза. Они свидетельствуют о ведущей роли органической серы S_{o}^{d} в формировании структуры и свойств углей восстановленного типа.

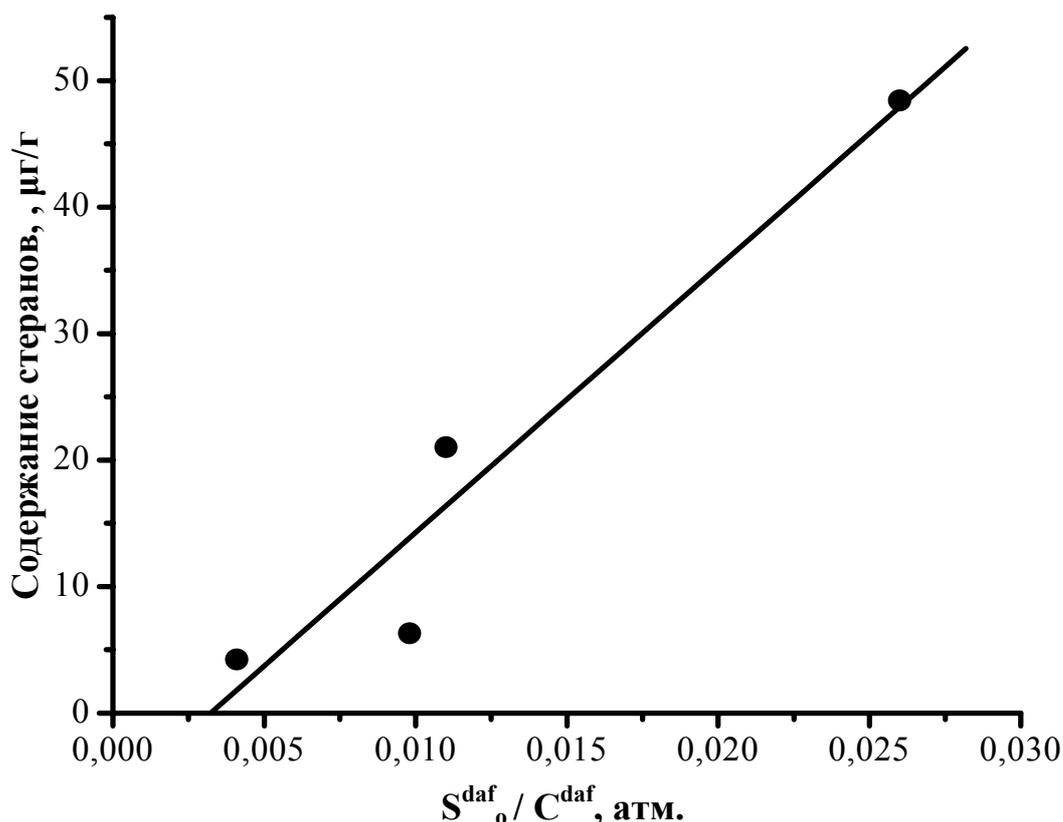


Рис. 4. Зависимость содержания стеранов в экстрактах из углей разных генетических типов по восстановленности от атомного отношения S_{daf}^0 / C_{daf}^0

Впервые установлено, что выход дихлорметанового экстракта, содержание в нем стеранов, гопанов, дибензотиофена однозначно характеризуют генетический тип по восстановленности малометаморфизованных углей Донецкого бассейна.

Библиографический список:

1. Бутузова Л. Ф., Маценко Г. П., Маринов С. П., Турчанина О. Н., Скирточенко С. В., Крштонь А., Исаева Л. Н. Особенности термодеструкции углей слабовосстановленного и восстановленного типов Донецкого бассейна//ХТТ. 2002, №2, С.11-22.
2. Bechtel A., Butuzova L., Turchanina O., Gratzner R. Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals // Fuel Processing Technology. - 2002.-V.77 - 78. - P.45 - 52.
3. Ким Н. Г., Радченко О. А. О характеристике углеводородных компонентов каменных углей // Изв. АН СССР, ОТН, Металл. и топл. – 1960. - № 4. – С. 168.
4. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. - М.: Химия, 1990. – 288 с.

5. Бутузова Л. Ф., Бетчел А., Турчанина О. Н., Исаева Л. Н., Маценко Г. П. Особенности термической деструкции сернистых углей // Збірка доповідей та офіційних документів науково-практ. конференції “Донбас-2020: охорона довкілля та екологічна безпека”. – Донецьк. – 2001. – Т.3 - С. 63 – 68.
6. Турчанина О. Н., Бутузова Л. Ф., Исаева Л. Н., Achim Bechtl Особенности структуры сернистых углей // Вопросы химии и химической технологии. – 2003. – №3. – С. 147-150.
7. Турчанина О. Н., Бутузова Л. Ф., Исаева Л. Н., Achim Bechtl Особенности структуры сернистых углей // Сборник докладов научно-технической конференции “Химия и химическая технология - 2002”. – Днепропетровск. – 2002. – С.97.
8. Бутузова Л. Ф., Турчанина О. Н., Збыковский Е. И., Бутузов Г. Н., Bechtel A. Статистические характеристики состава и свойств низкометаморфизованных углей Донбасса разных генетических типов // Материалы II Международной научно-практической конференции “Энергосберегающие и природоохранные технологии”. – Улан – Уде (Россия). – 2003. – С. 150 – 155.

Поступила в редакцию 12.01.04