

**В.А. Сафин\***, **Л.Ф. Бутузова\***, **М. Стефанова\*\***, **И.Н. Коренкова\***  
(\*Донецкий национальный технический университет; \*\*Институт органической химии с центром фитохимии Болгарской академии наук)

## ТЕРМОХИМОЛИЗ РАЗНОВОССТАНОВЛЕННЫХ УГЛЕЙ ДОНБАССА

*В работе впервые проведен термохимолит каменных углей. Объектами исследования выступали разновосстановленные пары углей марок Д и Ж с различным составом и технологическими свойствами. Показано, что основные различия в строении разновосстановленных углей и в их технологических свойствах связаны со степенью разложения растительных остатков на стадии диагенеза.*

**Ключевые слова:** термохимолит, газо-хромато-масс-спектрометрия, сернистые угли, диагенез.

*У роботі вперше проведено термохімоліз кам'яного вугілля. Об'єктами дослідження виступали пари різновідновленого вугілля марок Д і Ж з різним складом і технологічними властивостями. Показано, що основні відмінності в будові різновідновленого вугілля і в їх технологічних властивостях пов'язані зі ступенем розкладання рослинних залишків на стадії діагенезу.*

**Ключові слова:** термохімоліз, газо-хромато-мас-спектрометрія, сірчисте вугілля, діагенез

Вопросы, касающиеся разной степени восстановленности органической массы углей (ОМУ), рассматриваются в специальной литературе уже на протяжении довольно длительного времени. Основными предпосылками к столь пристальному вниманию, являются резко различные технологические свойства таких углей.

При равной степени метаморфизма восстановленные угли (тип **в**) всегда содержат в своем составе большее количество водорода и серы, если их сравнивать со слабовосстановленными углями (тип **а**). В настоящее время доказано, что строение органической массы разновосстановленных углей не является тождественным. Органическая масса восстановленных углей характеризуется низкой структурной организацией, имеет меньшую степень ароматичности, которая возникает вследствие увеличения доли алифатических структур, входящих в ОМУ [1, 2]. Многочисленные статьи указывают также на различия в строении и количестве функциональных групп, входящих в состав органической массы углей типов **а** и **в**.

Мнения ученых по поводу механизма образования углей разной

восстановленности расходятся [3–5]. Исследователи связывают формирование таких углей с различными факторами: со средой разложения растительных углеобразователей на торфяной стадии, отводя главную роль бактериям, участвующим в этом процессе; с различными геологическими и физическими условиями при метаморфизме и т.д. В литературе встречаются немногочисленные данные по исследованию экстрактов углей типов **а** и **в**, а также полученных из них смол полукоксования методом газо-хромато-масс-спектрометрии, которая дает возможность получить сведения о биомаркерах. Однако, геохимические исследования, как угольных экстрактов, так и первичных смол имеют ряд недостатков. В первом случае это относительно малое количество «мобильной» части в макромолекулах ОМУ, что ведет к низкому выходу экстракта. В другом — низкая стабильность насыщенных соединений при нагревании, особенно включающих кислородсодержащие функциональные группы.

Аналитический пиролиз широко используется для изучения структуры и свойств самых различных материалов органического происхождения.

Десятилетие назад традиционный аналитический пиролиз был улучшен путем нагрева пробы в присутствии гидроксида тетраметиламмония, известного как «пиролиз метилирующий», или «термохимолиз» [6]. Метилирующий пиролиз с успехом опробован на различных био- и геологических материалах и на сегодняшний момент является одним из мощнейших средств для изучения биополимеров, ископаемых лигнинов, гуминовых веществ, угля, асфальтенов, керогена в нефтяной породе, нефтяных (битуминозных) сланцев [7]. В противоположность экстракции такой метод дает большое количество жидких продуктов, а по сравнению с обычными, «сухими» вариантами низкотемпературного пиролиза, препятствует разрыву химических связей. Термохимолиз при температурах 400–500°C используют для обнаружения карбоновых кислот и молекул, адсорбированных в осадочных горных породах. Тетраметиламмоний в этом случае препятствует разрушению кислородсодержащих групп или образует с продуктами деструкции простые и сложные метиловые эфиры [8].

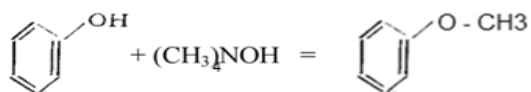
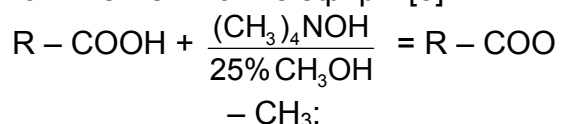


Таблица 1. Основные характеристики отобранных углей

Шахта, пласт	Марка	Тип	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C <sup>daf</sup>	H <sup>daf</sup>	O <sup>daf</sup>	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	Количество микролитотипов с тонкодисперсным пиритом
Трудовская, I <sub>4</sub>	<b>Д</b>	<b>а</b>	1,6	37,3	78,4	4,9	13,9	1,05	6
Гагарина, м <sup>3</sup>	<b>Ж</b>	<b>а</b>	3,7	28,7	87,4	5,1	5,4	0,70	1
Трудовская, K <sub>8</sub>	<b>Д</b>	<b>в</b>	4,6	46,2	76,1	5,4	11,0	5,85	54
Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	<b>Ж</b>	<b>в</b>	12,2	35,6	83,6	4,9	8,41	3,75	82

Проведение off-line термохимолиза заключалось в следующем. Около 1–2 г угля помещали в керамическую лодочку и равномерно рас-

термохимолиз может проводиться как в непосредственной связи с аналитической ячейкой (пиролиз «on-line») так и отдельно: сначала проводят термохимолиз, а образовавшиеся продукты далее анализируют тем или иным способом (пиролиз «off-line») [8].

В данной работе метилирующий пиролиз был впервые применен для каменных углей. Цель — исследование геохимических аспектов образования разновосстановленных углей Донбасса и их связи с составом и строением таких углей.

В качестве объектов исследования были подобраны две пары Донецких разновосстановленных углей марок Д и Ж (табл. 1). Исследуемые угли отбирались от близлежащих пластов одной шахты, расстояние между которыми в стратиграфическом разрезе составляло менее 100 м, что позволило исключить влияние метаморфизма на результаты исследований. Для отнесения угля к типу **а** или **в** использовались надежные геологические признаки генетического типа по восстановленности:

1) наличие известняка в кровле пластов;

2) данные подсчета процентного содержания микролитотипов с тонкодисперсным пиритом [4, 9].

пределяли по всему объему. Туда же добавляли несколько капель (0,1–0,2 мл) тетраметиламмония в виде 25% об. раствора в метиловом спирте.

Влажная проба была оставлена на ночь для испарения растворителя. Затем лодочка вместе с пробой вводилась в печь предварительно нагретую до 400°C. Пиролиз проводили под током азота (100 мл/мин) в течении 1 часа. Жидкие продукты термoxимолiza через холодильник отводились в ловушку с хлороформом, помещенную в ледяную баню (-20°C) (рис. 1).

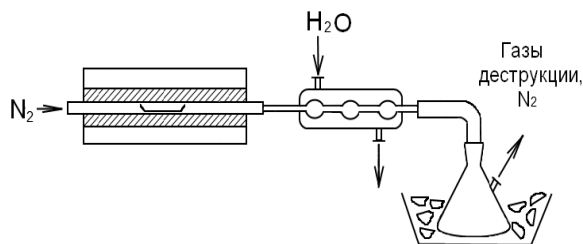


Рис. 1. Установка для проведения термoxимолiza

После проведения испытания жидкие продукты были тщательно собраны с помощью хлороформа, соединены с продуктами в ловушке и упарены на ротационном испарителе под вакуумом.

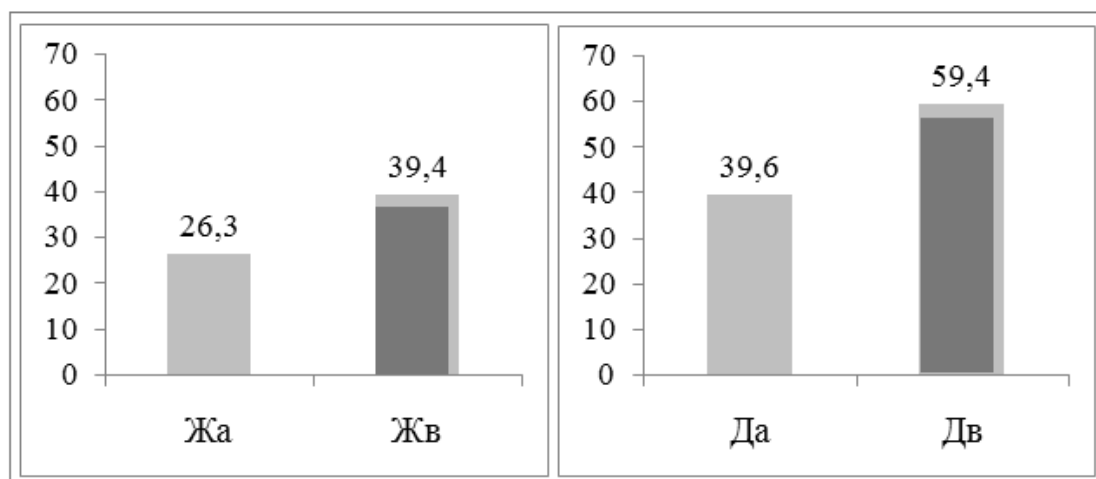


Рис. 2. Выход продуктов термoxимолiza, % мас.

Угли марки Д дают большее количество жидких продуктов (ЖП), по сравнению с маркой Ж. Это объясняется их степенью метаморфизма. Восстановленные угли, продуцируют в 1,4 – 1,6 раза больше смолы. Компонентный анализ ЖП методом хроматографии на пластине показал значительное содержание фенола

Разделение полученных продуктов проводили методом хроматографирования на колонке. Неподвижной фазой служил силикагель крупностью 0,2–0,5 мм, предварительно активированный при 200°C в течении 2 часов. В качестве элюэтов использовали смеси гексана и диэтилового эфира (Et<sub>2</sub>O) в различных процентных соотношениях. Были собраны следующие фракции: гексан (1), 10% Et<sub>2</sub>O в гексане (2), 20% Et<sub>2</sub>O в гексане (3), 50% Et<sub>2</sub>O в гексане (4). Первая и вторая фракции исследовались методом газо-хромато-масс-спектрометрии на приборе HP 6890 с капиллярной колонкой HP1MS (30м×0,32мм) и гелием в качестве инертного газаносителя (1,2 мл/мин).

Результаты гравиметрического анализа показали, что на выход продуктов термoxимолiza влияет как степень метаморфизма угля, так и тип угля по восстановленности (рис. 2).

(рис. 3). Причем его количество колеблется в границах 40–50% мас. от массы всех жидких продуктов термoxимолiza (рис. 3), т.е. абсолютный выход фенола достигает 26% от органической массы исходной пробы. В литературе, однако, не встречаются упоминания о столь высоком выходе фенола из ОМУ.

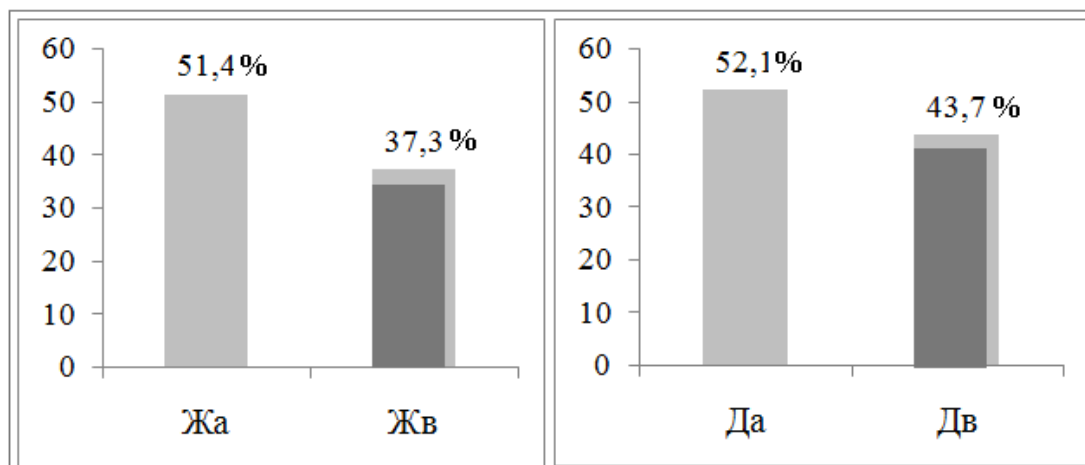
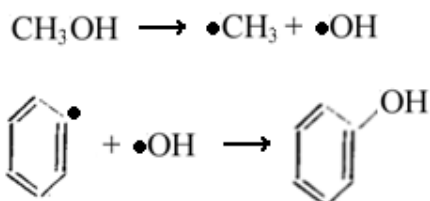


Рис. 3. Количество фенола, содержащееся в ЖП термохимолита, % мас.

Обычно, количество фенола в ЖП, образующихся из угля, колеблется в пределах нескольких процентов в зависимости от способа и конечной температуры пиролиза [10].

Возможно, в условиях термохимолита образовавшийся фенол является результатом радикальной реакции между бензольным радикалом, образующимся при пиролизе ОМУ, и метиловым спиртом [11]:



В пользу этого предположения говорит тот факт, что, вакуумную

сушку исходного угля перед пиролизом не проводили, а значит, в угольных порах, кроме тетраметиламмония, мог остаться адсорбированный метиловый спирт. Подтверждением служат результаты гравиметрии твердого остатка (ТО) после термохимолита (табл. 2). Как видно из таблицы невязка материального баланса составляет от 20 до 26 % мас.

Результаты колоночной хроматографии представлены на рис. 4. Как видно из представленных данных, угли марки Ж дают большее количество первых 2-х фракций, в которых содержатся, в основном, низкомолекулярные, неполярные органические вещества и фенолы [12].

Таблица 2. Материальный баланс термохимолита

Шахта, пласт	Марка	Тип	Масса угля, г	Масса ТО, г	Масса ЖП, г	Невязка баланса, %
Трудовская, I <sub>4</sub>	Д	а	1,1873	1,0959	0,4022	+26,2
Гагарина, м <sup>3</sup>	Ж	а	1,1709	1,1733	0,2913	+25,1
Трудовская, к <sub>8</sub>	Д	в	1,2367	0,8968	0,6303	+23,5
Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	Ж	в	1,1676	1,0096	0,4003	+20,7

Это обусловлено особенностями строения органической массы углей средней стадии метаморфизма [13]. Тип угля по восстановленности влияет на количество фенолов, кон-

денсированных ароматических и полярных компонентов, которые содержатся во 2-й, 3-й и 4-й фракциях. Содержание этих фракций выше для углей типа в.

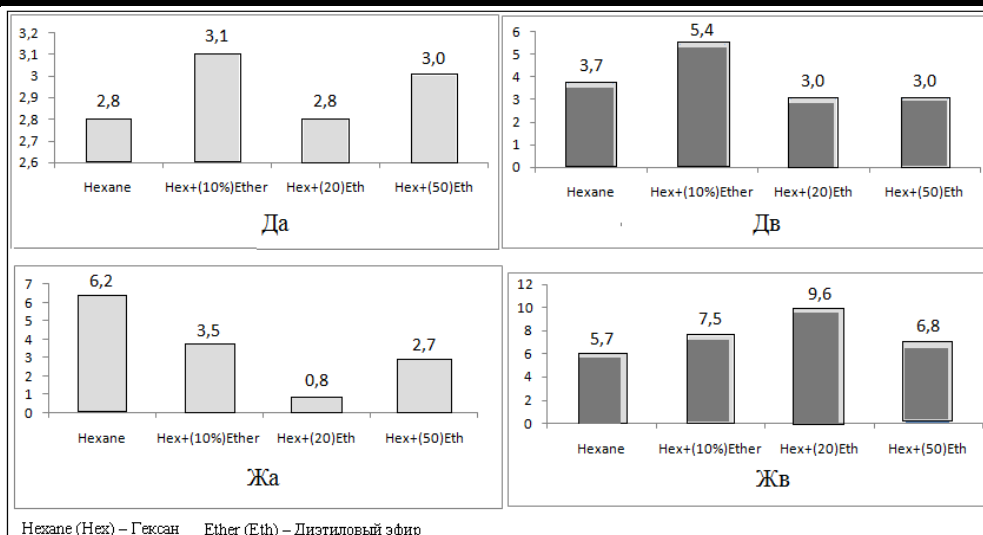


Рис. 4. Результаты хроматографирования жидких продуктов термохимического

Методом газо-хромато-масс-спектрометрии в гексановом элюэнте были найдены насыщенные неразветвленные углеводороды, содержащие от 16 до 32 углеродных атомов в цепи. Как видно из табл. 3 в продуктах термохимического углей типа **в** найдены

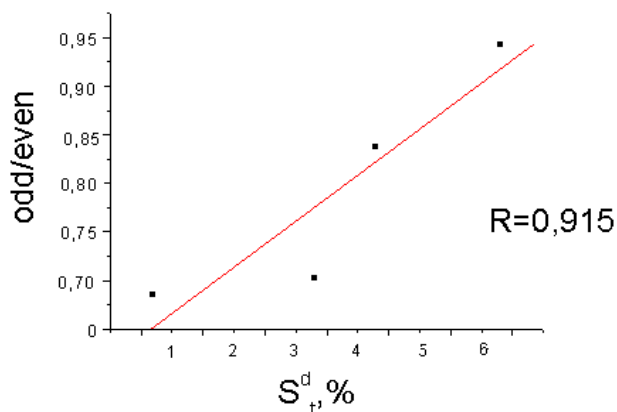
значительные количества алканов с длиной цепи  $n-C_{29} - C_{32}$ . Соотношение алканов с нечетным количеством атомов углерода в цепи к четным (odd/even) всегда в  $\approx 1,2$  раза выше для восстановленных углей и не зависит от степени метаморфизма.

Таблица 3. Масс-спектрометрия гексановой фракции, % мас.

Соединение	Состав	Число атомов углерода, (n)	Образцы			
			Ж <sub>а</sub>	Ж <sub>в</sub>	Д <sub>а</sub>	Д <sub>в</sub>
А Л К А Н Ы	$C_nH_{2n+2}$	n = 13	-	-	-	-
		n = 14	-	-	-	-
		n = 15	-	-	-	-
		n = 16	-	1,54	-	-
		n = 17	-	6,93	сл.	1,79
		n = 18	9,28	11,41	7,58	8,4
		n = 19	6,53	7,74	7,12	6,39
		n = 20	16,71	8,95	11,19	11,58
		n = 21	9,37	6,51	9,84	9,59
		n = 22	10,53	6,25	9,63	6,97
		n = 23	9,79	5,39	8,38	9,02
		n = 24	10,59	5,15	7,72	8,03
		n = 25	7,8	4,08	7,35	6,77
		n = 26	5,72	3,55	5,45	6,05
		n = 27	3,98	2,78	4,7	4,61
		n = 28	сл.	1,48	2,95	4
		n = 29	сл.	1,26	-	3,33
		n = 30	сл.	0,89	-	1,79
		n = 31	-	0,51	-	0,98
		n = 32	-	0,33	-	0,45
	CPI	1,39	1,07	1,09	0,99	
	odd/even	0,71	0,89	0,84	1,03	

Коэффициент нечетности (CPI), характеризующий термическую зрелость ТГИ колеблется в значительных пределах для разных марок углей типа **a** и мало отличается в случае углей типа **b**.

Известно, что основным источником алканов нормального строения в органических осадках является декрбоксилирование исходных жирных кислот. Основными продуктами реакции являются *n*-алканы с нечетным числом углеродных атомов. «Четные» парафины — продукт дальнейших преобразований растительного материала [7]. В соответствии с этим можно предположить, что органическое вещество углей типа **a** подверглось гораздо более значительным трансформациям в процессе углефикации (табл. 3). На рис. 5 представлена зависимость  $odd/even = f(S_t^d)$ , коэффициент корреляции (*R*) достигает 0,92 (рис. 5).



**Рис. 5.** Зависимость соотношения odd/even от количества общей серы угля

Известно, что сернистость угля не зависит от стадии метаморфизма, а закладывается на торфяной стадии

углефикации, являясь результатом жизнедеятельности сульфатредуцирующих бактерий [14]. Доказана также связь общей сернистости с типом донецких углей по восстановленности [15]. Отсюда видно, что именно первичные факторы угленакопления ответственны за различия в строении и свойствах разновосстановленных углей. Восстановленные угли, образывались, по-видимому, в условиях благоприятных для сульфатредуцирующих бактерий (рН 4,15 — 9,92; Eh+115 — (-450) мВ [16]). Результатом стала не только их высокая сернистость, но и меньшая, по сравнению с углями типа **a**, степень разложения исходного растительного материала.

Из представленных результатов следует, что на выход и состав продуктов термохимического разложения влияет как марка угля, так и тип угля по восстановленности. Восстановленные угли образуют при термохимическом разложении большее количество жидких продуктов, в их составе содержится меньшее количество фенола по сравнению с изометаморфными слабовосстановленными углями. Механизм образования больших количеств фенола при термохимическом разложении не совсем ясен. Предположительно в его образовании участвует адсорбированный в порах метиловый спирт. Анализ найденных геохимических показателей доказывает, что основные различия в строении разновосстановленных углей связаны со степенью разложения растительных остатков на стадии диагенеза.

### Список использованной литературы

1. Бутузова, Л.Ф. Влияние генетического типа по восстановленности на молекулярную и надмолекулярную организацию углей [Текст] / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Г.Б. Скрипченко // Химия твердого топлива. — 2006. — № 2. — С. 20–29.
2. Максимова, Н. Н. Структурные характеристики углей разных бассейнов. 1. Структурные особенности витринитов [Текст] / Н.Н. Максимова, Н.Д. Русьянова, В.С. Жданов и др. // Кокс и химия. — 1992. — № 7. — С. 2–4.
3. Гагарин, С.Г. Проблема восстановленности углей. 1. Условия образования и характерные признаки разновосстановленных углей [Текст] / С.Г. Гагарин // Кокс и химия. — 2004. — № 4. — С. 3–11.

4. Боголюбова, Л.И. Генетические типы клареновых углей среднего карбона Донбасса [Текст] / Л.И. Боголюбова // Тр.лаб.геол.угля / М.-Л.: Изд. АН СССР, 1956. — № 6. — С. 226–240.
5. Iglesias, M.J. Molecular characterisation of vitrinite in relation to natural hydrogen enrichment and depositional environment [Text] / A. Jimenez, J.C. del Rio, I. Suarez-Ruiz, M.J. Iglesias // Organic. Geochemistry. — 2000. — V.31, № 12. — P. 1285–1299.
6. McKinney, D.E. Characterization of peatified and coalified wood by TMAH thermochemolysis. [Text] / McKinney, D.E., Hatcher, P.G. // International journal of Coal Geology. — 1996. — V. 32. — P. 217–228.
7. Hatcher P.G. The organic geochemistry of coal: from plant materials to coal. [Text] / Hatcher, P.G., Clifford D.J. // Organic Geochemistry. — 1995. — V. 27. — P. 251–274.
8. del Rio, J.C. Thermally assisted hydrolysis and alkylation as a novel pyrolytic approach for the structural characterization of natural biopolymers and geomolecules. [Text] / del Rio, J.C., Martin M. Y. // Trends in Analytical Chemistry. — 1996. — V. 15. — P. 70–79.
9. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР [Текст] / под общ. ред. И.И. Амосова. — М.: Госуд. научно-технич. изд.-во литературы по геологии и охране недр, 1963. — Т. 1. — 1210 с.
10. Гюльмалиев, А.М. Теоретические основы химии угля [Текст] / А.М. Гюльмалиев, Г.С. Головин, Т.Г. Гладун. — М.: Изд.-во МГУ, 2003. — 524 с.
11. Лазаров, Л. Структура и реакции углей [Текст] / Л. Лазаров, Г. Ангелова. — София: Изд.-во БАН, 1990. — 231 с.
12. J. Poerschmann, Non-discriminating flash pyrolysis and thermochemolysis of heavily contaminated sediments from the Hamilton Harbor (Canada). [Text] / J. Poerschmann, Z. Parsi, T. Gorecki. // Journal of Chromatography A. — 2008. — V. 1186. — P. 211–221.
13. Гюльмалиев, А.М. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых [Текст] / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин, Г.С. Головин // Химия твердого топлива. — 2004. — № 6. — С. 11–31.
14. Юровский А.З. Сера каменных углей. — М.: Издательство Академии наук СССР, 1960. — 295 с.
15. Маценко, Г.П. Микроструктурные включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей [Текст] / Г.П. Маценко // Химия твердого топлива. — 1983. — № 1. — С. 13–19.
16. Баас–Бекинг Л. Г. М., Каплан И. Р., Мур Д. Пределы колебаний рН и окислительно-восстановительного потенциала природных сред // В сб.: «Геохимия литогенеза». — М.: Изд.-во иностр. лит., 1963.

Надійшла до редколегії 30.01.2012

© Сафін В.А., Бутузова Л.Ф., Стефанова М., Коренкова І.Н., 2012

УДК 621.57:614.841.43

**К.А. Ржесик\***, **В.Г. Матвиенко\*\***, **А.Н. Бирюков\*** (Донецкий национальный университет имени Михаила Туган-Барановского\*, Донецкий национальный технический университет\*\*)

### О ТРОТИЛОВОМ ЭКВИВАLENTE ВЗРЫВА ИЗОБУТАНА ПРИ УТЕЧКЕ ИЗ КОМПРЕССОРНОЙ СИСТЕМЫ

*Экспериментально показана возможность образования возле мест утечки изобутана как хладагента из компрессорной системы бытовых холодильников изобутано-воздушной смеси, способной воспламениться от источника зажигания и не только гореть, но и локально взрываться – создаются хлопки. Разработана и обоснована методика расчета теплового эффекта сгорания изобутана, а также тротилового эквивалента взрыва его реальной массы при утечке ее из компрессорной системы современных бытовых холодильников.*

**Ключевые слова:** бытовой холодильник, компрессорная система, изобутан, утечка, горение, тепловой эффект, локальный взрыв, тротиловый эквивалент.

*Експериментально показана можливість утворення біля місць витіку ізобутану як хладагента з компресорної системи побутових холодильників ізобутан-повітряної суміші, здатної займатися від джерела запалювання і не тільки горіти, але і локально вибухати -*