

УДК 662.7:552.57

**Бутузова Л.Ф., Шакир Ш.М., Бутузов Г.Н., Кипря А.В.** (ДонНТУ, ИнФОУ НАН Украины), **Bechtel A.** (Institut für Geowissenschaften, Montanuniversität Leoben, Austria)

### ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЭКСТРАКТОВ СПЕКАЮЩИХСЯ УГЛЕЙ С РАЗЛИЧНЫМ СОДЕРЖАНИЕМ СЕРЫ

*Экстракты, полученные из двух пар Донецких каменных углей (83,6–87,8%  $C^{daf}$ ) марки Ж, отличающихся по содержанию серы, были исследованы методами хроматографии и газо-хромато-масс-спектрометрии. Показано, что элементный состав углей и состав углеводородов их экстрактов отражают различия условий формирования сернистых углей в природе и различия в их структуре. Предложены химические показатели для оценки генетического типа углей по восстановленности.*

*Ключевые слова:* экстракты, газо-хромато-масс-спектрометрия, сернистые угли, хроматография, элементный состав.

Высокое содержание серы в углях — это результат истории формирования угольного пласта на стадии диагенеза и один из самых важных критериев качества твердого топлива [1]. Известно, что свойства угля определяются генетическим типом по восстановленности (ГТВ), петрографическим составом и стадией метаморфизма. Наименее изученной характеристикой является ГТВ.

Сернистые угли распространены в Европе [2], Африке и Америке. В Донцком угольном бассейне (Украина) месторождения угля являются полифациальными. Они сформировались в результате трансгрессии (затопления) и регрессии торфяных отложений морской водой, обогащенной сульфат-ионами. Угольные пласты, на которые повлияла трансгрессия моря, доминируют в бассейне (72,7 % всех шахтопластов) [3]. Морские напластования характеризуются, особенно в верхних частях пласта, очень высоким содержанием тонкодисперсного пирита (мельниковита) и органической серы. Формирование этих углей в период раннего диагенеза происходило в более восстановительной среде (Еh, рН) при высокой интенсивности биохимического разложения растительных остатков и приводило к восстановлению сульфатов морской воды сульфатредуцирующими бактериями до  $FeS_2$ . Органическая масса восстановленных углей (тип “в”) обогащена серой и водородом. Формирование углей слабовосстановленного типа (“а”) на стадии раннего диагенеза происходило под влиянием пресных вод, питавших торфяник, захоронение которого сопровождалось наносами речных отложений.

Использование углей с высоким содержанием серы сопряжено с серьезными экологическими и технологическими проблемами. Большая часть угольных пластов, сложенных восстановленными углями, склонна к самовозгоранию [4], в то время как угли слабовосстановленного типа характеризуются большей склонностью к внезапным выбросам угля и газа [5].

Цель настоящей работы состоит в том, чтобы установить различия геохимических характеристик восстановленных и слабовосстановленных углей

средней стадии метаморфизма, которые являются основным сырьем для коксохимической промышленности.

Исследованы две пары жирных углей Донецкого бассейна ( $R = 0.96-1.18$  %), разных генетических типов по восстановленности (Табл. 1). Они относятся к карбонному периоду углеобразования и имеют однородный петрографический состав: 83-89 % витринита, 3-6 % липтинита, 5-14 % инертинита. Образцы слабовосстановленных и восстановленных углей были отобраны от сближенных угольных пластов одной и той же шахты (расстояние между пластами в стратиграфическом разрезе менее 100 м). Данные о наличии известняка в кровле угольных пластов и тонкодисперсного кристаллического пирита использовали в качестве надежных показателей восстановленного типа Донецких углей. Кроме того, определили содержанием микролитотипов с тонкодисперсным пиритом (карбопирита), которое также является индикатором восстановленного и слабовосстановленного типа углей [6].

Технический, петрографический и элементный анализы образцов, включая серу общую ( $S_t$ ), органическую ( $S_o$ ), пиритную ( $S_p$ ) и сульфатную ( $S_s$ ) определяли с помощью стандартных методов (ГОСТ 9414.3-93, 12113-94, 27314-91, 11022-95, 8606-93, 6382-91, 2408.1-95, 2408.3-95)

Измельченные образцы углей ( $\approx 7$  г) экстрагировали дихлорметаном в экстракторе Dionex ASE 200 при температуре 75°C и давлении 50 бар. Растворитель упаривали в аппарате Zymark TurboVar 500. Затем асфальтены осаждали смесью н-гексана и дихлорметана (80:1) и отделяли методом центрифугирования.

Растворимые в н-гексане вещества углей разделяли на фракции насыщенных, ароматических углеводородов и полярных гетеросоединений с использованием жидкостной хроматографии среднего давления.

Фракции насыщенных и ароматических углеводородов анализировали на газовом хроматографе, снабженном кварцевой капиллярной колонкой длиной 25 м, диаметром 0,25 мм, наполненной стационарной фазой ДВ-1. Газовый хроматограф непосредственно соединялся с масс-спектрометром Finnigan MAT GCQ с ионной ловушкой. Температура в печи изменялась в программированном режиме от 70°C до 300°C со скоростью 4°C мин<sup>-1</sup> с изотермической выдержкой в течение 15 мин. В качестве газа-носителя использовали гелий. Потенциал ионизации образца в масс-спектрометре достигал 70 эВ при времени сканирования 0,7 с. Данные были обработаны с помощью базы данных Finnigan. Идентификация отдельных компонентов производилась по их времени удерживания на хроматограмме и путем сравнения масс-спектров с литературными данными. Относительное процентное содержание и абсолютные концентрации соединений в насыщенной и ароматической фракциях были рассчитаны по площадям пиков газо-хроматограмм с использованием внутренних стандартов. Концентрации были отнесены к содержанию углерода  $C^{daf}$  в образцах.

Технический и элементный анализы исследованных углей представлены в табл. 1. Восстановленные угли, по сравнению с изометаморфными слабовосстановленными углями отличаются более низким значением показателя отражения витринита, но повышенным содержанием органической, пиритной и общей серы, а так же большим значением отношения Н/С и выхода летучих веществ. Органическая сера является основным видом серы в исследованных углях. Содержание литотипов с тонкодисперсным пиритом высоко в восстановленных углях (50–63 об. %), в то время как для слабовосстановленных углей этот показатель намного ниже (0–6 об. %).

Как видно из табл. 2, для экстрактов, полученных из углей восстановленного типа, характерно более высокое содержание полярных гетеросоединений, а также ароматических углеводородов, что соответствует их способности формировать спекшиеся полукокс и коксы. Как видно из таблицы, выход дихлорметанового экстракта из углей типа ("в") выше, чем из углей типа ("а"), что согласуется с данными о повышенной растворимости восстановленных образцов.

**Таблица 1.** Характеристика исследуемых углей, %

| №  | Уголь, пласт             | Т и п | W <sup>a</sup> | A <sup>d</sup> | V <sup>daf</sup> | C <sup>daf</sup> | H <sup>daf</sup> | N <sup>daf</sup> | O <sup>daf</sup> | S <sub>t</sub> <sup>d</sup> | S <sub>s</sub> <sup>d</sup> | S <sub>p</sub> <sup>d</sup> | S <sub>o</sub> <sup>daf</sup> | H/C  |
|----|--------------------------|-------|----------------|----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|------|
| 1  | Засядько, l <sub>4</sub> | а     | 1,4            | 2,6            | 31,6             | 87,8             | 5,16             | 1,95             | 5,09             | 1,09                        | 0,01                        | 0,24                        | 0,84                          | 0,70 |
| 2  | Гагарина, m <sub>3</sub> | а     | 1,2            | 3,7            | 28,7             | 87,4             | 5,06             | 1,56             | 5,35             | 0,70                        | 0,06                        | 0,03                        | 0,61                          | 0,69 |
| 1' | Засядько, k <sub>8</sub> | в     | 0,8            | 2,7            | 31,7             | 87,3             | 5,23             | 1,48             | 5,99             | 2,81                        | 0,02                        | 1,14                        | 1,65                          | 0,71 |
| 2' | Гагарина, m <sub>4</sub> | в     | 0,8            | 12,2           | 35,6             | 83,6             | 4,88             | 1,64             | 8,41             | 3,75                        | 0,05                        | 2,41                        | 1,29                          | 0,70 |

**Таблица 2.** Характеристика экстрактов, полученных из углей разных генетических типов

| №  | Выход экстракта (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ), (мг/г C <sub>орг</sub> ) | C <sub>орг</sub> , вес. (%) | Содержание асфальтенов (%) | Содержание ароматических углеводородов (%) | Содержание алифатических углеводородов (%) | N+S+O (%) | S <sub>o</sub> <sup>daf</sup> /C <sup>daf</sup> (атм) |
|----|--|-----------------------------|----------------------------|--|--|-----------|---|
| 1  | 1,88   | 87,8                        | 59                         | 19   | 13   | 9         | 0,0036  |
| 2  | 2,08   | 87,4                        | 68                         | 12   | 6  | 14        | 0,0071  |
| 1' | 2,43   | 87,3                        | 53                         | 24   | 11   | 12        | 0,0026  |
| 2' | 2,94   | 83,6                        | 64                         | 15   | 6  | 14        | 0,0058  |

Количество асфальтенов, являющихся очень реакционноспособной частью экстрактов, выше для углей слабовосстановленного типа. Несомненно, выделяясь на первых стадиях термического разложения, они играют важную роль в процессах формирования пластического состояния и структуры кокса (табл. 2). Кроме того, содержание ароматических углеводородов выше в экстрактах восстановленных углей.

Газо-хромато-масс-спектрометрический анализ алифатических и ароматических фракций экстрактов выявил существенные количественные различия в составе компонентов, извлеченных из восстановленных и слабовосстановленных углей (табл. 3). Эти различия касаются, прежде всего, кислород- и серосодержащих соединений. У восстановленных углей абсолютное содержание дибензотиофена (0,94–4,95 мг/г C<sup>daf</sup>) значительно выше по сравнению со слабовосстановленными (0,83–1,01 мг/г C<sup>daf</sup>) так же как и содержание кислородсодержащего дибензофурана (табл. 3).

Для всех изученных экстрактов установлено наличие парафиновых углеводородов с длиной цепи C<sub>15</sub>–C<sub>36</sub>. Относительное распределение n-алканов в экстрактах приведено в табл. 3. Соотношение компонентов с четным и нечетным числом атомов углерода для цепей разной длины различно, а коэффициент нечетности (CPI), характеризующий глубину превращения органической массы угля, колеблется в интервале 1,15–1,28 и не зависит от генетического типа углей по восстановленности (ГТВ). Эти показатели близки для углей, отобранных из одной шахты и, по-видимому, отражают характер исходных растений-углеобразователей, а также степень их геохимической зрелости.

Экстракты жирных углей разных ГТВ заметно отличаются также по содержанию биомаркеров — стеранов и гопанов. Реликтовые биомаркеры

циклического строения (стераны, гопаны, ароматические цикланы), наследующие углеводородный скелет биогенных предшественников, служат «биологическими метками» и дают информацию о генетических и литофациальных характеристиках [7, 8].

**Таблица 3.** Концентрации компонентов в алифатической и ароматической фракциях экстрактов (мг/г C<sup>daf</sup>) и их соотношения

| Идентифицированные соединения              | 1     | 2     | 1'    | 2'    |
|--|-------|-------|-------|-------|
| Сумма n-Алканы (n-Alkanes)                 | 8,95  | 4,60  | 8,58  | 8,89  |
| n-C <sub>15-19</sub> / C <sub>15-35</sub>  | 0,32  | 0,67  | 0,43  | 0,50  |
| n-C <sub>21-25</sub> /n-C <sub>15-35</sub> | 0,38  | 0,14  | 0,31  | 0,21  |
| n-C <sub>27-31</sub> /n-C <sub>15-35</sub> | 0,15  | 0,10  | 0,13  | 0,17  |
| CPI (Carbon Preference Index)              | 1,24  | 1,15  | 1,20  | 1,28  |
| Пристаны / n-C <sub>17</sub>               | 0,88  | 0,90  | 0,71  | 0,70  |
| Фитаны / n-C <sub>18</sub>                 | 0,40  | 0,78  | 0,57  | 0,82  |
| Пристаны / Фитаны (Pri / Phy)              | 2,73  | 2,12  | 1,78  | 1,46  |
| C <sub>27</sub> Стераны                    | 0,10  | 0,09  | 0,75  | 0,41  |
| C <sub>28</sub> Стераны                    | 0,09  | 0,05  | 0,35  | 0,11  |
| C <sub>29</sub> Стераны                    | 0,23  | 0,21  | 1,20  | 0,76  |
| 20S/(20S+20R) C <sub>29</sub> стеранов     | 0,54  | 0,52  | 0,56  | 0,52  |
| αβ Гопаны                                  | 0,57  | 0,47  | 1,85  | 1,24  |
| βα Гопаны                                  | 0,22  | 0,09  | 0,70  | 0,56  |
| Гопаны                                     | 0,79  | 0,56  | 2,55  | 1,80  |
| 22S/(22S+22R) C <sub>31</sub> гопаны       | 0,59  | 0,57  | 0,61  | 0,59  |
| Стераны / Гопаны                           | 0,54  | 0,40  | 0,65  | 1,06  |
| Дитерпеноиды насыщенные                    | 0,53  | 0,23  | 0,42  | 0,17  |
| Дитерпеноиды ароматические                 | 2,12  | 1,41  | 1,61  | 2,77  |
| Дитерпеноиды (Насыщ.+Аром)                 | 2,64  | 1,63  | 2,03  | 2,95  |
| Нафталин                                   | 0,15  | 1,27  | 0,22  | 0,40  |
| Алкилированный нафталин                    | 29,92 | 49,27 | 22,41 | 77,38 |
| Нафталин + алкилированный нафталин         | 30,07 | 50,54 | 22,63 | 77,78 |
| Фенантрен                                  | 2,12  | 4,22  | 0,94  | 6,79  |
| Метилфенантрен                             | 8,19  | 11,09 | 3,89  | 13,35 |
| Фенантрен + метилфенантрен                 | 10,31 | 15,31 | 4,83  | 20,14 |
| Алкилированные бифенилы                    | 16,37 | 37,55 | 18,54 | 38,97 |
| Дибензофуран (DBF)                         | 1,83  | 1,92  | 2,23  | 3,89  |
| Дибензотиофен (DBT)                        | 0,83  | 1,01  | 0,94  | 4,95  |

\* — индекс нечетности, характеризующий диагенетическое изменение органического вещества

На стадии диагенеза [9] соотношения отдельных биомаркеров часто используются в качестве показателей термической зрелости органического вещества. Стераны и гопаны используются также и как показатели фациально-генетического типа исходного ОВ. Биологическая форма стеранов и их соотношения указывают на возможных биологических предшественников.

Идентифицированные в исследуемых экстрактах стераны или тетрациклоалканы имеют 27–29 атомов углерода. Преобладают C<sub>29</sub> стераны, наличие которых указывает на влияние высшей наземной растительности [10]. Концентрация стеранов выше для восстановленных образцов, особенно резко возрастает содержание C<sub>27</sub> стеранов у восстановленных углей (в 5–7 раз).

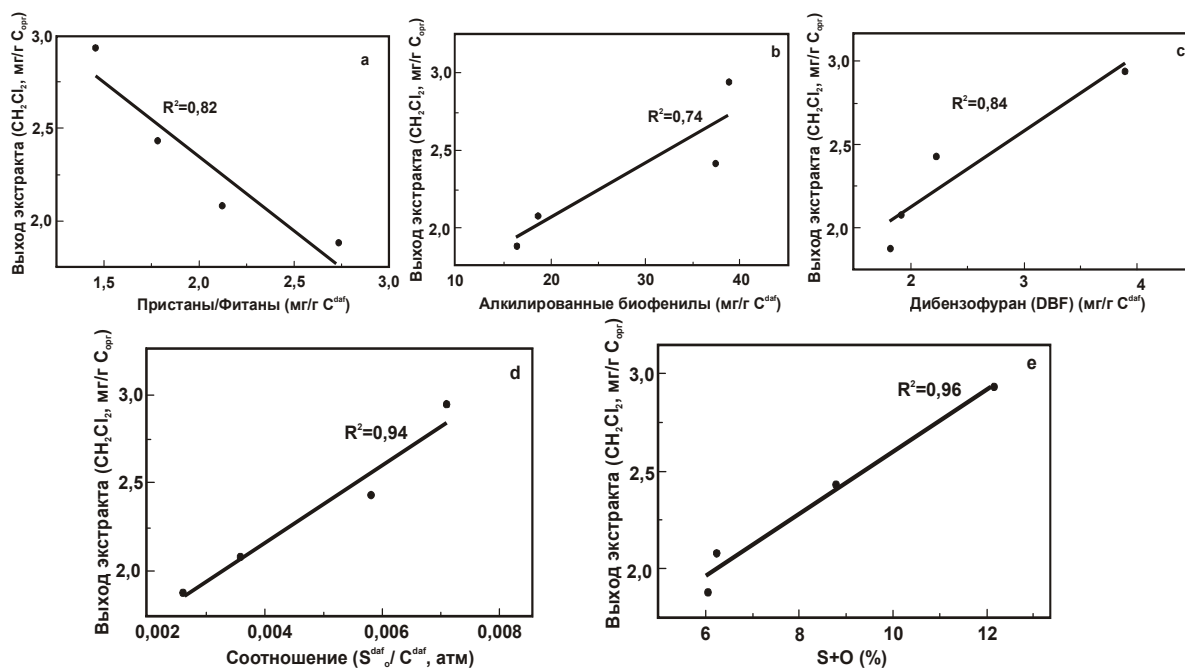
На основании приведенных выше данных анализа экстрактов методом ГХ/МС были рассчитаны основные геохимические показатели исследуемых углей (табл. 3), которые характеризуют процесс «старения» биологических молекул и связаны с изменением их стереохимии. К примеру, судя по показателю 20S/20S+20R C<sub>29</sub> стеранов, изменение конфигурации алифатической

цепи (22R → 22S) примерно в одинаковой мере реализуется для углей разных ГТВ, что подтверждает их принадлежность к одной стадии метаморфизма.

Экстракты восстановленных жирных углей отличаются от слабовосстановленных значительно большим содержанием всех форм гопанов, в том числе и стереохимически преобразованных, отличающихся большей термодинамической устойчивостью ( $\alpha\beta$  конфигурация). Последняя появляется уже на торфяной стадии. При этом изменение конфигурации алифатической цепи (22R → 22S) осуществляется в большей степени для образцов типа «в», что согласуется с высокой микробиологической активностью в условиях трансгрессии моря. Более высокие соотношения стераны/гопаны в этом случае свидетельствуют о высокой степени консервации остатков продуктов фотосинтеза высших растений в морских условиях. Эти условия, очевидно, приводят к накоплению дибензофуранов и дибензотиофенов.

Фитан (Ph) и пристан (Pr) часто рассматриваются в качестве продуктов восстановления или декарбокислирования фитола, входящего в состав хлорофилла, дифитиловых эфиров цианобактерий, некоторых водорослей и пристана ракообразных. Обычно соотношение  $Pr/Ph < 1$  используется в качестве маркера восстановительных условий в диагенезе, а  $Pr/Ph > 1$  – окислительных [9]. Из рассчитанного отношения  $Pr/Ph$  видно, что относительная концентрация пристана в 1,5 раза ниже в экстрактах восстановленных углей в сравнении с маловосстановленными, что характеризует меньшую степень трансформации органического материала.

Полученные данные позволили выявить следующие корреляции: 1) между выходом экстракта и соотношением пристаны/фитаны (рис. 1,а); 2) между выходом экстракта и содержанием в нем алкилированных бифенилов (рис. 1,б); 3) между выходом экстракта и содержанием дибензофурана (Рис. 1,с); 4) между выходом экстракта и соотношением  $S_o^{daf}/C^{daf}$  (рис. 1,д); 5) между выходом экстракта и суммарным содержанием серы и кислорода (S+O) (рис.1,е) [7].



**Рис.1.** Геохимические и структурные корреляции для изученных углей: между выходом экстракта и соотношением пристаны/фитаны (а), содержанием в нем алкилированных бифенилов (б), дибензофурана (с), отношением  $S_o^{daf}/C^{daf}$  (д), суммарным содержанием серы и кислорода (S+O) (е)

Таким образом, в ходе выполнения данной работы были исследованы две пары жирных углей Донецкого бассейна разных генетических типов по восстановленности. Были установлены их физико-химические характеристики согласно действующей нормативно-технической документации. Установленное экспериментальным путем содержание тонкодисперсного пирита и карбопирита дало возможность однозначно установить тип по восстановленности образцов, что связано с условиями формирования выбранных пластов.

Методом экстракции дихлорметаном, смесью н-гексана и дихлорметана (80:1) и н-гексаном в исследуемых углях были выделены фракции асфальтенов, алифатических и ароматических углеводородов. Показатель содержания асфальтенов в дальнейшем может быть использован для получения данных о поведении углей в процессе коксования, так как асфальтены являются значительной частью экстрактов и выделяются на первых стадиях термического разложения при образовании пластического слоя.

Выделенные из полученного экстракта алифатическая и ароматическая фракции были проанализированы при помощи газо-хромато-масс-спектрометрии, что позволило определить вещества, входящие в их состав.

Установлено, что данные по распределению н-алканов, дитерпеноидов, нафталинов, фенантронов, бифенилов а полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) характеризуют различные условия углеобразования для конкретных регионов используемых для отбора проб шахт.

Напротив, такие показатели, как отношение  $S_o^{daf}/C^{daf}$  в угле, выход экстракта и содержанием в нем пристанов, фитанов, бифенилов, дибензофурана, дибензотиофена можно использовать в качестве химических показателей типов углей по восстановленности.

### Литература

1. Padgett P.L., Rimmer S.M., Ferm J.C., Hower J.C., Eble C.F., Mastalerz M. Sulflur variability and petrology of the Lower Block Coal Member (Pennsylvanian) in Southwest Indiana // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. — V. 39. — P. 97–120.
2. Spears D.A., Rippon J.H., Cavender P.F. Geological controls on the sulphur distribution in British Carboniferous coals: a review and reappraisal // *Int. J. Coal Geol.*, 1999. — V. 40. — P. 59–81.
3. Аммосов И.И. Геология месторождений угля и сланцев СССР гос. НТИ литературы по геологии и охране недр. — М., 1963. — 1220 с.
4. Маценко Г.П., Саранчук В.И. Структурные особенности склонных к самовозгоранию углей Донбасса. *Химия твердого топлива*, 1980. — № 5. — С. 23–28.
5. Бакалдина А.П. // *Изв. Высш. учебн. заведений. Геология и разведка*, 1969. — № 6. — С. 72–77.
6. Маценко Г.П. Микрористаллические включения пирита как петрографический показатель типов по восстановленности донецких углей // *Химия твердого топлива*, 1983. — № 1. — С. 13–19.
7. Bechtel A., Puttmann W. Palaeoecology of the early Zechstein Sea during Kupferschiefer deposition in the Lower Rhine Basin (Germany): A reappraisal from stable isotope and organic geochemical investigations, *Palaeogeogr., Palaeoclimatol., Palaeoecol.* 136 (1997). — P. 331–358.
8. Baker, E. W., in *Organic Geochemistry—Methods and Results* (edit by Eglinton, G., and Murphy, M. J. T.), 464–497 (Springer, Berlin and Heidelberg, 1969).
9. Waples D.W., Machihara T. Application of sterane and triterpan biomarkers in petroleum exploration // *Bulletin of Canadian Petroleum Geology*, 1990. — Vol. 38. — N 3. — P. 357–380.
10. Organic geochemistry of Cretaceous lamza and Chikila coals upper Benue trough, Nigeria / A. Jauro, N.G. Obaje, M.O. Agho, M.B. Abubaker, A. Tukur // *Fuel*, 2007. — Vol. 86. — № 4. — P. 520–532.

© Бутузова Л.Ф., Шакур Ш.М., Бутузов Г.Н.,  
Купря А.В., Bechtel A., 2010

Поступила в редакцию 29.01.2010 г.