

УДК 662.7:552.57

**Л.Ф. Бутузова** (ДонНТУ), **A. Bechtel** (Department of Applied Geosciences & Geophysics, University of Leoben, Austria), **Ш.М. Шакир**, **Г.Н. Бутузов**, **А.В. Кипря** (ДонНТУ)

### СВЯЗЬ ГЕОХИМИЧЕСКИХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК УГЛЕЙ ДОНБАССА

*Проведено сравнительное исследование экстрактов и продуктов пиролиза изометаморфных пар спекающихся (~83–88%  $C^{daf}$ ) и неспекающихся (~76–79%  $C^{daf}$ ) углей восстановленного (**в**) и слабовосстановленного (**а**) типов. Методами жидкостной хроматографии и газо-хромато-масс-спектрометрии (ГХ-МС) проведено разделение и идентификация индивидуальных соединений, входящих в состав насыщенных и ароматических фракций экстрактов. Установлены существенные различия в выходе и составе углеводородов, выделенных из спекающихся и не спекающихся углей, а также углей разных типов по восстановленности. Установлено, что выход алкилированных бифенилов коррелирует с важной технологической характеристикой углей, такой как выход жидких продуктов полукоксования.*

*Ключевые слова: сернистые угли, пиролиз, экстракция, биомаркеры, газо-хромато-масс-спектрометрия.*

#### 1. Введение

Образование низко- и высокосернистых углей определяется, прежде всего, фацией, т.е. условиями осадконакопления, учитывающими Eh, pH среды и др.

Угли Донбасса, образованные в морских или аллювиальных условиях в период раннего диагенеза обычно относятся к слабовосстановленному («**а**») и восстановленному («**в**») типу соответственно [1].

Преыдушие исследования показали, что содержание органической серы оказывает существенное влияние на структуру и реакционную способность углей. Реакции кислород- и серосодержащих групп влияют на процессы термодеструкции, выход и состав продуктов, степень конверсии органической массы угля (ОМУ) [1–3]. Установлено наличие статистической линейной связи между содержанием органической серы и основным классификационным параметром углей — выходом летучих веществ для малометаморфизованных Донецких углей [3].

Целью данной работы является подробное сравнительное изучение геохимических характеристик спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности и выявление связи между содержанием серы, данными элементного, технического анализа с одной стороны и выходом, составом экстрактов — с другой.

#### 2. Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали четыре пары (восстановленные – слабовосстановленные) углей Донецкого бассейна. Это неспекающиеся угли марки Д и спекающиеся угли марки Ж.

Математико-статистический анализ проводили с использованием пакета программ Microsoft Excel и Origin 8.1. В качестве базы данных использовали качественные характеристики угольных шахтопластов, приведенные в справочнике по качеству каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов (ДОНУГИ) [4]. Сделана выборка имеющихся в справочнике проб жирных углей среднего карбона, а также свежееотобранных и исследованных образцов углей разных генетических типов, характеристика которых приведена в табл. 1.

Табл. 1. Характеристика исследуемых углей

№	Марка угля	Шахта, пласт	Тип	Технический анализ (вес.%)						
				W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	Y мм	S <sub>t</sub> <sup>d</sup>	S <sub>so4</sub> <sup>d</sup>	S <sub>p</sub> <sup>d</sup>
1	Д	Челюскинцев, I <sub>4</sub>	а	0,8	2,4	35,6	-	2,17	0,04	0,11
2	Д	Трудовская, I <sub>4</sub>	а	1,0	1,6	37,3	-	1,05	0,01	0,08
3	Ж	Гагарина, м <sup>3</sup>	а	1,2	3,7	28,7	22	0,70	0,06	0,03
4	Ж	Засядько, I <sub>4</sub>	а	1,4	2,6	31,7	16	1,09	0,01	0,24
1 <sup>1</sup>	Д	Украина, к <sub>8</sub>	в	1,5	9,9	41,8	-	2,87	0,11	0,80
2 <sup>1</sup>	Д	Трудовская, к <sub>8</sub>	в	0,9	4,6	46,2	-	5,85	0,05	0,71
3 <sup>1</sup>	Ж	Гагарина, м <sup>0</sup> <sub>4</sub>	в	0,8	12,2	35,6	32	3,75	0,05	2,41
4 <sup>1</sup>	Ж	Засядько, I <sub>4</sub>	в	0,8	2,7	31,7	27	2,81	0,02	1,14

Продолжение табл.1

Элементный анализ, daf (вес.%)				Петрографический состав (%об.)					H/C, ат.
C	H	O+N	S <sub>орг</sub>	Vt	L	I	Карбо-пирит (%об.)	R <sup>0</sup> <sub>m</sub> , %	
79,3	4,94	13,7	2,02	87	8	5	5	0,71	0,75
78,4	4,95	15,8	0,96	86	5	9	6	0,55	0,76
87,4	5,1	6,9	0,6	85	3	12	1	1,18	0,69
87,8	5,16	7,0	0,8	89	6	5	0	1,01	0,71
77,9	5,30	14,6	2,17	83	6	11	50	0,57	0,82
76,1	5,43	13,7	5,33	80	8	12	54	0,49	0,86
83,6	4,9	10,0	1,3	87	3	10	82	0,96	0,70
87,3	5,23	7,2	1,7	83	3	14	56	0,96	0,71

Из них для статистического анализа использовали 100 проб, которые включали достаточно полную характеристику элементного и технического анализа образцов, прежде всего, следующие показатели: содержание общей серы (пластовой пробы), выход летучих веществ, пластометрический показатель — у, элементный состав (содержание углерода, водорода, серы, суммарно азота и кислорода в пересчете на сухую беззольную массу).

Технический, петрографический и элементный анализы образцов, включая серу общую (S<sub>t</sub>), органическую (S<sub>o</sub>), пиритную (S<sub>p</sub>) и сульфатную (S<sub>s</sub>) 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)

Общее содержание органического углерода определяли на анализаторе фирмы Лесо для образцов, предварительно обработанных концентрированной соляной кислотой и рассчитывали на сухую беззольную массу (C<sub>орг.</sub>, вес.%).

Угли экстрагировали дихлорметаном при температуре 75°C и давлении 50 бар. Затем смесью н-гексана и дихлорметана (80:1) осаждали асфальтены и отделяли их методом центрифугирования. Анализ растворимой части

проводили с использованием методов жидкостной хроматографии и газо-хромато-масс-спектрометрии по методике, описанной ранее [1].

### 3. Обсуждение результатов

Технический и элементный анализы исследованных углей представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, восстановленные угли, по сравнению с изометаморфными слабовосстановленными углями отличаются более низким значением показателя отражения витринита, но повышенным содержанием органической, пиритной и общей серы, а также большим значением отношения Н/С и выхода летучих веществ. Органическая сера является основным видом серы в исследованных углях.

Петрографический состав исследованных углей достаточно однородный с преобладанием микрокомпонентов группы витринита (>80%). Меньшее значение показателя отражения витринита ( $R_m^0$ ) и более высокое содержание литотипов с мелкокристаллическим пиритом характерны для образцов восстановленных углей.

Определение вклада органической серы в показатели, характеризующие спекающиеся угли, а именно: выход летучих веществ и толщину пластического слоя ( $y$ ) оценивали путем статистического анализа.

Для уменьшения влияния метаморфизма на результаты статистического анализа были просчитаны отношения  $O^{daf}/C^{daf}$  (ат.). Исследуемые угли были разбиты на группы, включающие точки в узком интервале значений указанных отношений. Полученные коэффициенты корреляции для различных групп сведены в таблицах 2–3.

**Таблица 2.** Значение коэффициентов корреляции (R) между данными технического и элементного состава для углей марки Ж

Количество точек	Интервал $O^{daf}/C^{daf}$	$R_{V-S}$	$R_{Y-S}$
100	0,026-0,120	0,35	0,64
91	0,042-0,093	0,43	0,62
62	0,050-0,080	0,59	0,60
43	0,055-0,075	0,58	0,61
27	0,060-0,070	0,55	0,58
22	0,050-0,060	0,72	0,56
24	0,070-0,080	0,61	0,68

**Таблица 3.** Изменение величины коэффициентов корреляции  $R_{V-S}$  и  $R_{Y-S}$  с изменением степени зрелости жирного угля

Количество точек	Интервал $O^{daf}/C^{daf}$	$R_{V-S}$	$R_{Y-S}$
8	0,10-0,09	0,66	0,83
19	0,09-0,08	0,55	0,67
19	0,08-0,07	0,61	0,64
22	0,07-0,06	0,52	0,59
21	0,06-0,05	0,72	0,56
9	0,05-0,04	0,36	-0,15

Эти данные показывают, что четко выраженная для малометаморфизованных образцов линейная связь  $S_o^{daf} = f(V^{daf})$  [3], не является столь очевидной для жирных углей Донбасса, поскольку значение коэффициента корреляции между выходом летучих веществ и атомным

отношением  $S_o^{daf}/C^{daf}$  снижается до 0,35. В то же время для спекающихся углей появляется корреляционная связь между  $S_o^{daf}/C^{daf}$  и толщиной пластического слоя ( $y$ ).

Важно отметить, что значения коэффициентов корреляции внутри выделенных групп увеличиваются при уменьшении интервала  $O^{daf}/C^{daf}$ , т.е. при более четкой фиксации стадии метаморфизма угля.

Влияние степени углефикации на вышеупомянутые величины  $R$  видно также из таблицы 3, где диапазон отношений  $O^{daf}/C^{daf}$  изменяется в интервале 0,01 для каждой группы отобранных образцов. Таблица показывает наличие очевидной корреляционной связи между отношением  $S_o^{daf}/C^{daf}$  и толщиной пластического слоя, т.е. подтверждает влияние серы на спекающую способность угля.

Газо-хромато-масс-спектрометрический анализ алифатических и ароматических фракций экстрактов выявил существенные количественные различия в составе компонентов, извлеченных из спекающихся и неспекающихся углей восстановленного и слабовосстановленного типов (табл. 4).

**Таблица 4.** Состав экстрактов, полученных из исследованных углей

№	Марка угля	Тип	Шахта, пласт	Выход экстракта ( $CH_2Cl_2$ ), ( $\mu g/C_o$ )	$C_o$ , вес (%)	Содержание асфальтенов (%)	Содержание ароматических углеводородов (%)	Содержание алифатических углеводородов (%)	N+S+O (%)	$S_o^{daf}/C^{daf}$ (ат.)
1	Д	а	Челюскинцев, $I_4$	10,80	76,7	59	19	5	21	0,0098
2	Д	а	Трудовская, $I_4$	10,54	76,3	53	12	4	26	0,0041
3	Ж	а	Гагарина, $m^3$	1,88	87,8	59	15	13	9	0,0036
4	Ж	а	Засядько, $I_4$	2,08	87,4	68	17	6	14	0,0026
1 <sup>1</sup>	Д	в	Украина, $K_8$	13,54	71,9	36	24	5	30	0,0105
2 <sup>1</sup>	Д	в	Трудовская, $K_8$	15,77	69,0	37	15	6	31	0,0260
3 <sup>1</sup>	Ж	в	Гагарина, $m^0_4$	2,43	87,3	53	30	11	12	0,0071
4 <sup>1</sup>	Ж	в	Засядько, $I_4$	2,94	83,6	64	25	6	14	0,0058

Важнейшей задачей настоящей работы было разделить, по возможности, влияние на состав экстрактов двух факторов — метаморфизма и ГТВ, а главное — установить различия в составе компонентов, выделенных из спекающихся и неспекающихся углей.

Как видно из табл. 5, для экстрактов, полученных из углей восстановленного типа, характерно более высокое содержание полярных гетеросоединений, а также ароматических углеводородов, что соответствует их способности формировать спекшиеся полукоксы и коксы. Выход дихлорметанового экстракта из углей типа («в») выше, чем из углей типа («а»), что свидетельствует о повышенной растворимости восстановленных образцов.

Основной частью экстрактов исследуемых углей являются асфальтены (36–68%) — чрезвычайно реакционноспособные компоненты. Количество асфальтенов, снижается в ряду углефикации и значительно 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. 5).

Таблица 5. Концентрации компонентов в алифатической и ароматической фракциях экстрактов ( $\mu\text{г/г C}^{\text{daf}}$ ) и их соотношения

Идентифицированные соединения	Марка угля							
	Д				Ж			
	1	2	1 <sup>1</sup>	2 <sup>1</sup>	3	4	3 <sup>1</sup>	4 <sup>1</sup>
Сумма н-Алканы	60,6	27,93	36,54	73,36	8,95	4,60	8,58	8,89
n-C <sub>15-19</sub> / C <sub>15-35</sub>	0,12	0,11	0,09	0,19	0,32	0,67	0,43	0,50
n-C <sub>21-25</sub> /n-C <sub>15-35</sub>	0,27	0,24	0,20	0,16	0,38	0,14	0,31	0,21
n-C <sub>27-31</sub> /n-C <sub>15-35</sub>	0,42	0,48	0,50	0,43	0,15	0,10	0,13	0,17
СРІ*	1,43	1,42	1,22	1,13	1,24	1,15	1,20	1,28
Пристаны / n-C <sub>17</sub>	5,58	6,82	6,40	2,34	0,88	0,90	0,71	0,70
Фитаны / n-C <sub>18</sub>	1,10	1,41	1,71	0,93	0,40	0,78	0,57	0,82
Пристаны / Фитаны	5,64	5,45	4,24	2,99	2,73	2,12	1,78	1,46
C <sub>27</sub> Стераны	0,92	0,58	5,73	10,36	0,10	0,09	0,75	0,41
C <sub>28</sub> Стераны	0,73	0,44	3,76	7,53	0,09	0,05	0,35	0,11
C <sub>29</sub> Стераны	3,28	2,47	5,81	17,19	0,23	0,21	1,20	0,76
Диастераны	1,36	0,75	5,73	13,35	0,00	0,00	0,00	0,00
4 $\alpha$ Метилстераны	2,90	1,26	0,64	7,34	0,00	0,00	0,00	0,00
20S/(20S+20R) C <sub>29</sub> стеранов	0,41	0,36	0,48	0,39	0,54	0,52	0,56	0,52
$\alpha\beta$ Гопаны	26,93	16,93	25,57	69,23	0,57	0,47	1,85	1,24
$\beta\alpha$ Гопаны	10,46	7,23	8,17	27,54	0,22	0,09	0,70	0,56
Гопаны	37,80	24,52	34,22	97,16	0,79	0,56	2,55	1,80
22S/(22S+22R) C <sub>31</sub> гопаны	0,6	0,52	0,57	0,48	0,59	0,57	0,61	0,59
Стераны / Гопаны	0,24	0,22	0,63	0,57	0,54	0,40	0,65	1,06
Дитерпеноиды насыщенные	3,87	4,76	4,87	8,04	0,53	0,23	0,42	0,17
Дитерпеноиды ароматические	8,88	17,24	26,94	29,34	2,12	1,41	1,61	2,77
Дитерпеноиды (Насыщ.+Аром)	12,75	22,00	31,81	37,38	2,64	1,63	2,03	2,95
Насыщ.-/ Аром.- Дитерпеноиды	0,44	0,28	0,18	0,27	0,25	0,16	0,26	0,06
Три (Три+Моно) Аром.	0,55	0,61	0,64	0,47	0,00	0,00	0,00	0,00
Стероиды	1,60	1,34	4,26	1,17	0,15	1,27	0,22	0,40
Нафталин	18,39	15,08	33,25	11,22	4,90	6,97	2,62	12,53
Метилнафталины	45,25	45,82	67,23	39,91	16,20	24,95	13,08	37,63
Диметилнафталины	50,89	29,70	65,84	64,55	8,82	17,35	6,71	27,22
Триметилнафталины	114,53	90,60	166,32	115,68	29,92	49,27	22,41	77,38
Алкилированный нафталин	116,13	91,94	170,58	116,85	30,07	50,54	22,63	77,78
Фенантрен	11,10	15,69	35,82	14,93	2,12	4,22	0,94	6,79
Метилфенантрен	29,02	28,67	64,26	46,09	8,19	11,09	3,89	13,35
Фенантрен + метилфенантрен	40,12	44,36	100,08	61,02	10,31	15,31	4,83	20,14
МРІ 1	0,76	0,54	0,52	0,46	1,02	1,10	1,02	0,87
R <sup>0</sup> <sub>m</sub> (%)	0,86	0,72	0,71	0,67	1,01	1,06	1,01	0,92
Метилбифенилы	6,40	8,61	14,45	16,25	1,17	4,66	0,76	4,58
Диметилбифенилы	21,17	20,37	31,85	45,18	3,85	13,43	4,23	12,85
Триметилбифенилы	17,04	18,90	40,68	55,45	11,35	19,46	13,55	21,54
Алкилированные бифенилы	44,61	47,88	86,98	116,88	16,37	37,55	18,54	38,97
Дибензофуран	4,71	5,03	16,03	14,74	1,83	1,92	2,23	3,89
Дибензотиофен	6,77	9,09	17,91	20,34	0,83	1,01	0,94	4,95
Бифенилы / Фенантрены	0,16	0,19	0,14	0,27	0,11	0,30	0,16	0,23
Дибензотиофен / Фенантрены	0,61	0,58	0,50	1,36	0,39	0,24	0,99	0,73
Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) (+	0,00	0,00	0,00	0,00	5,64	7,91	4,49	20,00

\* – индекс нечетности, характеризующий диагенетическое изменение органического вещества

## Влияние степени углефикации на выход и состав экстрактов угля

Как видно из табл. 4 и рис. 1а, при переходе от углей низкой к углям средней стадии метаморфизма наблюдается резкое снижение выхода дихлорметанового экстракта и содержания в нем полярных гетеросоединений (N+O+S). В составе гексановых экстрактов также наблюдается резкое снижение концентрации следующих компонентов (табл. 5):

- н-алканов (в 6–9 раз);
- ароматических соединений, таких как нафталины, фенантрены, бифенилы, их алкилзамещенные производные, особенно метилзамещенные (рис. 1в);
- биомаркеров– пристанов, фитанов, стеранов, гопанов и детерпеноидов.

При этом диастераны, 4 $\alpha$  метилстераны исчезают на средней стадии метаморфизма.

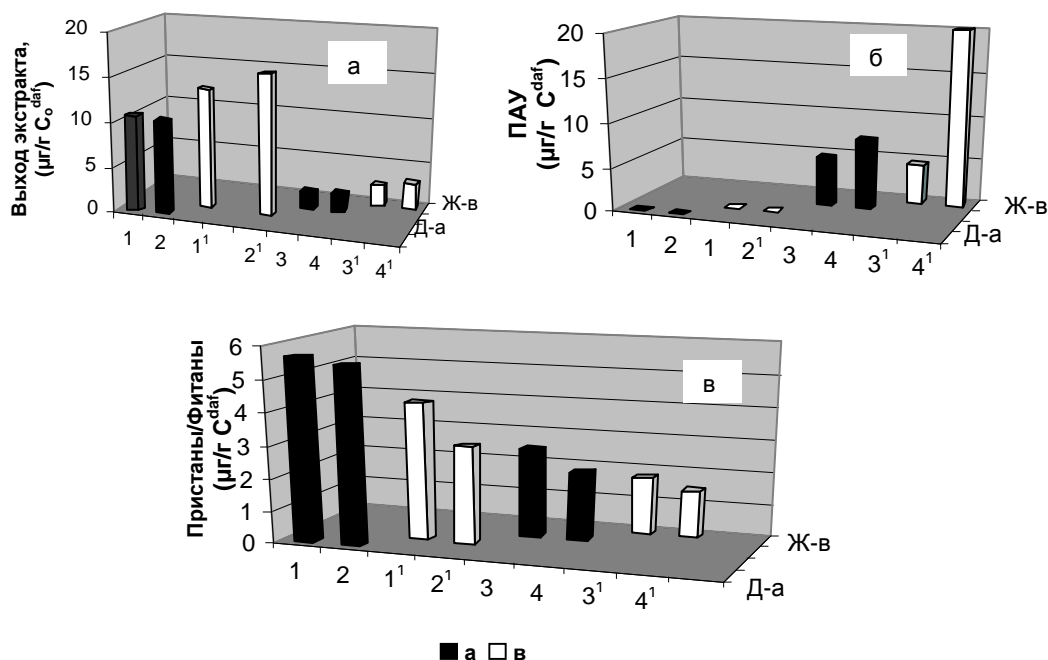


Рис.1. Содержание экстрагируемой органической массы (а), ПАУ (б) и биомаркеров (в)

Концентрация гопанов, особенно  $\alpha\beta$  гопанов снижается до 50 раз. Уменьшение количества 2–3-х кольчатых ароматических соединений в экстракте сопровождается появлением полициклических ароматических соединений (рис. 1б). Этот факт служит доказательством того, что в ходе процессов ароматизации при метаморфизме образуются более высококонденсированные ароматические структуры, часть которых переходит в нерастворимое состояние.

Для всех изученных экстрактов установлено наличие парафиновых углеводородов с длиной цепи  $C_{15}$ – $C_{36}$ . Относительное распределение н-алканов в экстрактах приведено в табл. 5. 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. С метаморфизмом он снижается для слабовосстановленных углей и мало меняется для углей восстановленного типа.

В гексановых экстрактах жирных углей преобладают н-алканы с короткой цепью ( $C_{15}$ – $C_{19}$ ), в то время как в экстрактах длиннопламенных углей

преобладают длинноцепочечные алканы ( $C_{27}-C_{31}$ ). Это согласуется с существующими представлениями об уменьшении доли алканов с длинной цепью в процессе углефикации.

### Влияние фациальной принадлежности углей на выход и состав их экстрактов

Не только угли разных стадий метаморфизма, но и изометаморфные образцы разных генетических типов по восстановленности (ГТВ) также отчетливо различаются по выходу дихлорметанового экстракта, который выше для экстрактов углей типа «в». Последние обогащены ароматическими углеводородами, гетеросоединениями, но содержат меньше асфальтенов (табл. 4).

Исследование растворимой в гексане части экстрактов углей типов «а» и «в» показало существенное различие в количестве кислород- и серосодержащих соединений. У восстановленных углей абсолютное содержание дибензотиофена ( $0,94-20,34 \mu\text{г}/\text{г } C^{\text{daf}}$ ) значительно выше по сравнению со слабовосстановленными ( $0,83-9,09 \mu\text{г}/\text{г } C^{\text{daf}}$ ) также как и содержание кислородсодержащего дибензофурана (рис. 2 а,б). Кроме того, содержание максимально замещенных триметилбифенилов также выше в экстрактах восстановленных углей (рис. 2в). Экстракты длиннопламенных и 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 [5, 6].

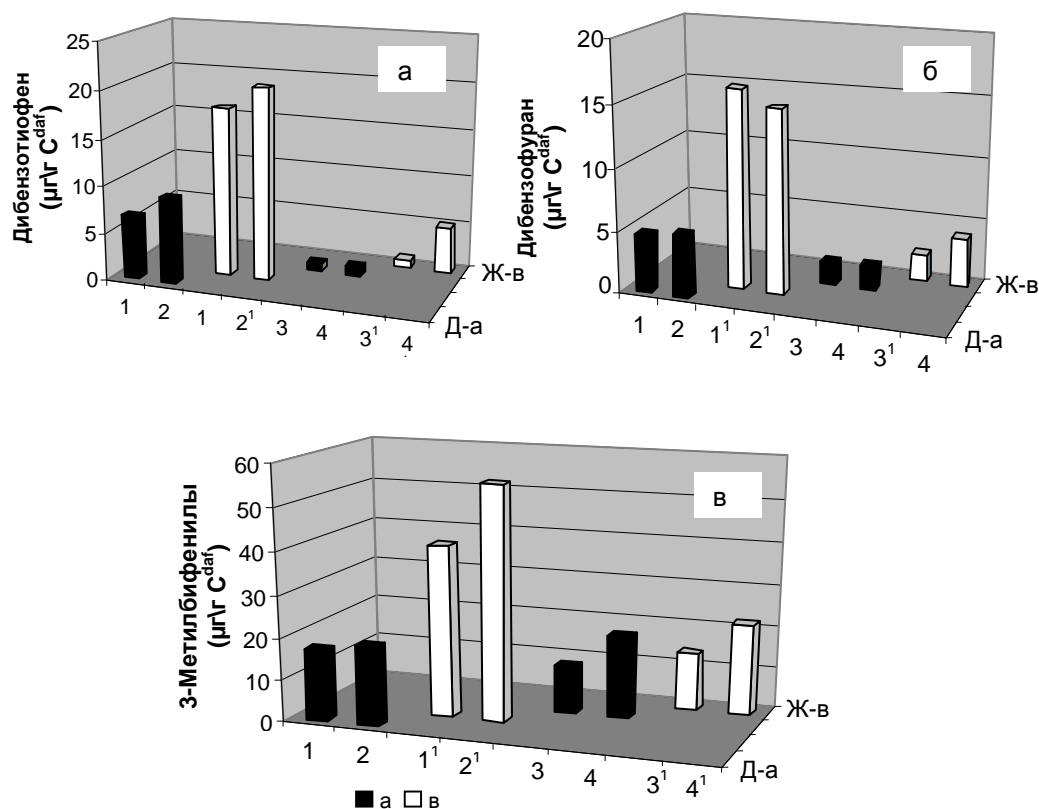


Рис.2. Основные различия в количестве экстрагируемых соединений из углей разных типов

На стадії діагенеза [7] соотношения отдельных биомаркеров часто используются в качестве показателей термической зрелости органического вещества. Стераны и гопаны используются также и как показатели фашиально-генетического типа исходного органического вещества. Биологическая форма стеранов и их соотношения указывают на возможных биологических предшественников.

Идентифицированные в исследуемых экстрактах стераны или тетрациклоалканы имеют 27–29 атомов углерода. Преобладают  $C_{29}$  стераны, наличие которых указывает на влияние высшей наземной растительности [8]. Концентрация стеранов выше для восстановленных образцов, особенно резко возрастает содержание  $C_{27}$  стеранов у восстановленных углей (в 5–7 раз).

Диастераны — стераны с более глубокой скелетной перестройкой молекул обнаружены только в экстрактах молодых углей, прежде всего, углей восстановленного типа. Аналогичная картина наблюдается для  $4\alpha$  метилстеранов.

На основании приведенных выше данных анализа экстрактов методом ГХ/МС были рассчитаны основные геохимические показатели исследуемых углей (табл. 5), которые характеризуют процесс «старения» биологических молекул и связаны с изменением их стереохимии. Степень геохимической трансформации стеранов оценивали по эпимеризации хиральных центров алифатической части молекул ( $C_{20}$ ), т.е. по уменьшению относительного количества центров, имеющих R конфигурацию  $C_{20}$  и увеличению количества молекул, имеющих 20S конфигурацию. Судя по показателю  $20S/20S+20R$   $C_{29}$  стеранов, изменение конфигурации алифатической цепи ( $20R \rightarrow 20S$ ) примерно в одинаковой мере реализуется для длиннопламенных углей разных ГТВ, что подтверждает их принадлежность к одной стадии метаморфизма. Для восстановленных жирных углей этот показатель выше, чем для слабовосстановленных.

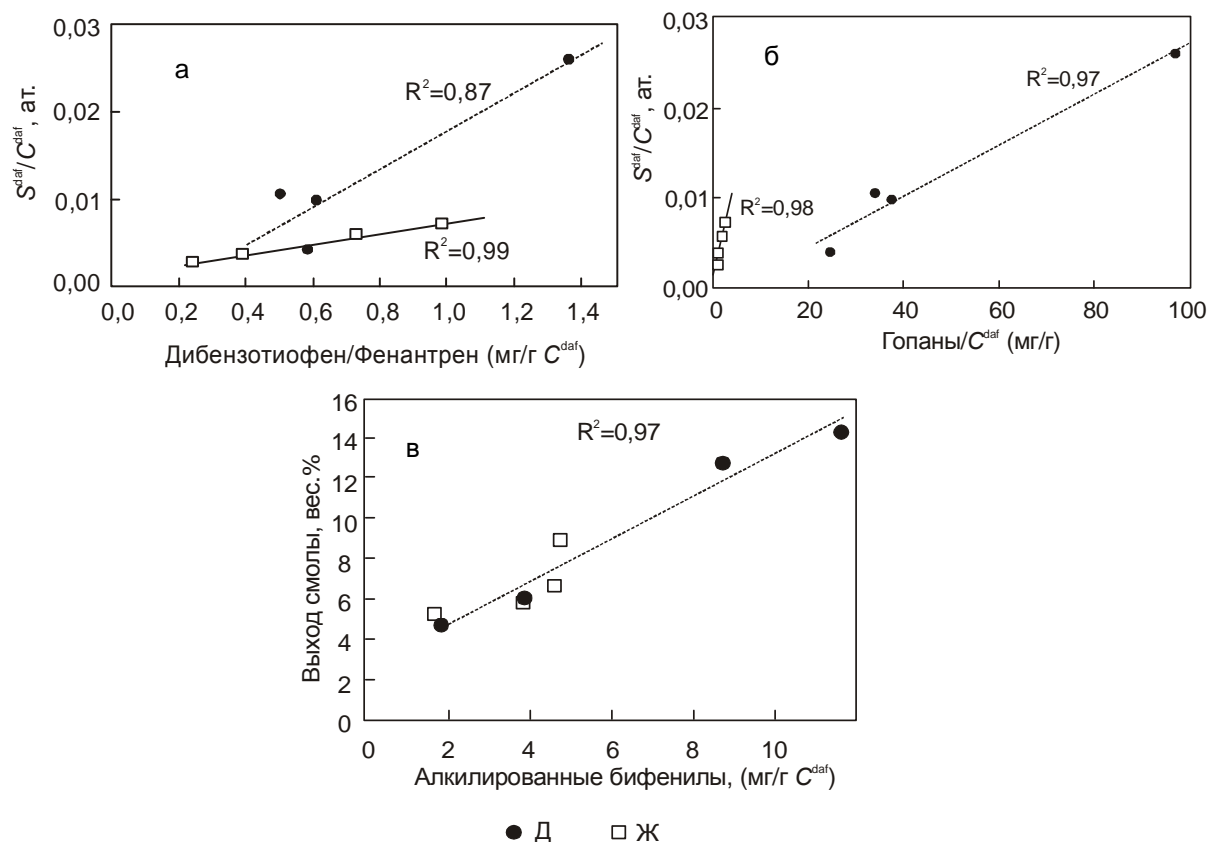
Экстракты восстановленных жирных углей также отличаются от слабовосстановленных значительно большим содержанием всех форм гопанов, в том числе и стереохимически преобразованных, так называемых нефтяных гопанов, отличающихся большей термодинамической устойчивостью ( $\alpha\beta$  конфигурация). Последняя появляется уже на торфяной стадии. При этом изменение конфигурации алифатической цепи ( $22R \rightarrow 22S$ ) 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 декарбоксилирования 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 [7]. 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 более восстановительную среду при превращении их органического материала.

Влияние ГТВ на выход и состав экстрактов оценивалось по изменению различных характеристик экстрактов в зависимости от атомного отношения



$S_o^{daf}/C^{daf}$ . Обнаружена четкая взаимосвязь между указанной величиной и долей серосодержащих колец в общем количестве ароматических колец (рис. 3а). Эта связь более тесная для углей средней стадии метаморфизма ( $R=0,99$ ).



**Рис.3.** Геохимические корреляции между: атомным отношением  $S_o^{daf}/C^{daf}$  и относительным содержанием дибензотиофенов к фенантренам (а); содержанием гопанов (б); содержанием алкилированных бифенинов и выходом полукоксовой смолы (в)

Кроме того, отношение  $S_o^{daf}/C^{daf}$  прекрасно коррелирует с относительным содержанием гопанов (рис. 3б), т.е. с высокой микробиологической активностью в условиях трансгрессии моря. Однако, угол наклона полученных прямых различен для углей разной стадии метаморфизма.

В таблице 6 представлены результаты лабораторного полукоксования. Как видно из полученных данных, угли восстановленного типа дают меньший выход полукокса и воды, но больший выход парогазовых продуктов по сравнению со слабовосстановленными.

**Таблицы 6.** Выход продуктов полукоксования углей, % daf

№	Шахта, пласт	Тип	Полукокс	H <sub>2</sub> O	Смолы	Газ
1	Челюскинцев, I <sub>4</sub>	а	63,5	13,6	6,7	16,2
2	Трудовская, I <sub>4</sub>	а	64,8	17,5	9,0	8,7
3	Гагарина, m <sup>3</sup>	а	84,4	2,3	5,3	8
4	Засядько, I <sub>4</sub>	а	82,7	3,2	5,9	8,2
1 <sup>1</sup>	Украина, k <sub>8</sub>	в	62,5	11,3	12,9	13,3
2 <sup>1</sup>	Трудовская, k <sub>8</sub>	в	62,1	10,7	14,3	12,9
3 <sup>1</sup>	Гагарина, m <sup>0</sup> <sub>4</sub>	в	71,8	1	4,7	22,5
4 <sup>1</sup>	Засядько, k <sub>8</sub>	в	71,7	1,5	6,1	20,7

Установлено, что полный выход алкилированных бифенилов коррелирует с выходом жидких продуктов полукоксования (рис.3в).

Таким образом, в ходе выполнения работы получены данные по распределению соединений различных классов в экстрактах спекающихся и не спекающихся углей разных ГТВ. Установлено, что содержание n-алканов, дитерпеноидов, нафталинов, фенантронов, бифенилов, полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) позволяет охарактеризовать стадию метаморфизма.

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.

### Выводы

Полученные результаты показывают существенные различия в выходе и составе экстрактов для спекающихся и неспекающихся углей разных генетических типов по восстановленности.

Понижение величины отношения Пристан/Фитан указывают на более восстановительные условия в болоте восстановленных углей, что возможно в условиях трансгрессии моря. Эти данные согласуются с повышенным содержанием гопанов в экстрактах углей типа «в».

Сульфатредуцирующие бактерии разлагают органическое вещество и сульфаты морской воды с выделением  $CO_2$  и  $H_2S$ . Последний, взаимодействуя с ОМУ и растворимыми солями железа, образует пирит и органическую серу, которыми обогащены восстановленные угли (табл. 1). Органическая сера в экстрактах представлена, в основном, дибензотиофеном (табл. 5). В восстановительной сероводородной среде, как известно, развиваются анаэробные процессы, что согласуется с более низким значением индекса нечетности у углей «в» по сравнению с «а».

Что касается исходного материала для образования восстановленных образцов, то, несмотря на высокую микробиологическую активность среды, все же основным исходным растительным материалом являются фотосинтезирующие организмы (наземные растения), а не бактерии. Это подтверждается более высоким отношением стеранов к гопанам и повышенной концентрацией дитерпеноидов — биомаркеров высших растений в экстрактах восстановленных углей. По-видимому, преобладание высших растений связано с повышением уровня грунтовых вод в болоте исследуемых углей Донбасса типа «в».

Итак, более восстановительные условия образования восстановленных углей являются причиной повышения в них относительного содержания водорода (ат. Н/С), количества экстрагируемого органического вещества, обогащения экстрактов ароматическими компонентами и соответственно обеднение их количеством высокомолекулярных полимеров — асфальтенов.

Особого внимания заслуживают ароматические углеводороды. Появление в экстрактах спекающихся углей полициклических ароматических углеводородов, а также рост концентрации бифенилов в углях типа «в» могут служить показателями для оценки технологических свойств ТГИ. Установлено, что суммарный выход алкилированных дифенилов коррелирует с выходом жидких продуктов полукоксования.

### Литература

1. Bechtel, A., Butuzova, L., Turchanina, O., 2002. Thermochemical and geochemical characteristics of sulphur coals. *Fuel Processing Technology* 77–78, 45–52.
2. Butuzova Ludmila, Safin Vladimir, Marinov Stefan, Yaneva Natalia, Turchanina Oksana, Butuzov Gennadij. The pathways for thermal decomposition of coals with high content of sulphur and oxygen. *Geolines, Academy of Science of the Czech Republic*. — Vol. 22. — P. 15–19.

3. Бутузова Л.Ф. Статистические характеристики состава и свойств низкотемпературных углей Донбасса разных генетических типов / Л.Ф. Бутузова, О.Н. Турчанина, Е.И. Збыковский, Г.Н. Бутузов // Углекимический журнал. — 2003. — № 3–4. — С. 7–12.
4. Справочник по качеству каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. — М.: Недра, 1972. — 168 с.
5. Bechtel, W. Puttmann. Palaeoecanography 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) 331–358.
6. 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).
7. 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.
8. 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., Bechtel A., Шакур Ш.М., Бутузов Г.Н., Кипря А.В., 2011

Надійшла до редколегії 24.02.2011

УДК 661.8

**І.Г. Крутько, В.Ю.Каулін, К.О.Сацюк (ДонНТУ)**

### **РЕОЛОГІЧНІ ДОСЛІДЖЕННЯ МОДИФІКОВАНИХ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНИХ ПЕКІВ**

*Досліджено процес модифікації кам'яновугільного пеку активними добавками. Використовуючи методи реології, досліджено процеси структуроутворення кам'яновугільного пеку під дією різних добавок. Модифікація кам'яновугільного пеку активними добавками дає можливість направлено впливати на його структуру та властивості, що відкриває перспективи використання його хімічного потенціалу при створенні нових композиційних матеріалів.*

*Ключові слова: кам'яновугільний пек, модифікатор, реологія, в'язкість, швидкість здвигу, крива течії, структура, пекополімер.*

Кам'яновугільний пек є продуктом високотемпературного піролізу вугілля — не поновлювального природного ресурсу. У зв'язку з чим кваліфіковане використання кам'яновугільного пеку представляє собою актуальну проблему.

Одним з перспективних напрямків використання хімічного потенціалу кам'яновугільного пеку може бути створення нових кам'яновугільних пекополімерних матеріалів.

Кам'яновугільний пек представляє собою складну гетерогенну систему висококонденсованих ароматичних сполук та гетероциклів, які в результаті міжмолекулярної взаємодії утворюють надмолекулярні структури.

Не дивлячись на велику схожість з полімерами, кам'яновугільний пек не можна вважати класичною високомолекулярною сполукою [1]. Для покращення полімерних властивостей кам'яновугільного пеку його необхідно модифікувати, тобто змінювати хімічний склад та внутрішню структуру.