

Н. В. БОДОЕВ, Н. И. ФЕДОРОВА,  
В. И. ЛОЗБИН, О. В. БАЗАРОВА

## ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ САПРОПЕЛИТОВЫХ УГЛЕЙ

N. BODOYEV, N. FYODOROVA,  
V. LOZBIN, O. BAZAROVA

## THE DERIVATOGRAPHY OF SAPROPELITIC COALS

Сапропелитовые угли, обогащенные водородом, — перспективный источник сырья для химической промышленности [1—6]. Чтобы обеспечить рациональное использование сапропелитов, необходимо изучить их свойства и определить оптимальные способы переработки. Поскольку методы термической деструкции угля являются наиболее распространенными, представляет интерес дериватографическое исследование сапропелитов, особенно в ряду метаморфизма, так как ранее термический анализ уже был использован для изучения отдельных образцов богхеда (см., напр., [7]).

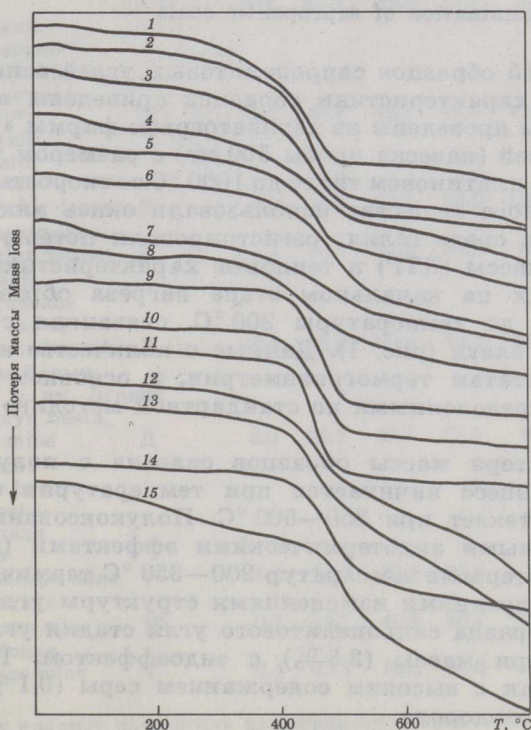


Рис. 1. ТГ-кривые сапропелитовых углей (нумерацию кривых см. в табл. 1)

Fig. 1. TG examination of sapropelitic coals (curve number corresponds to the sample number in Table 1)

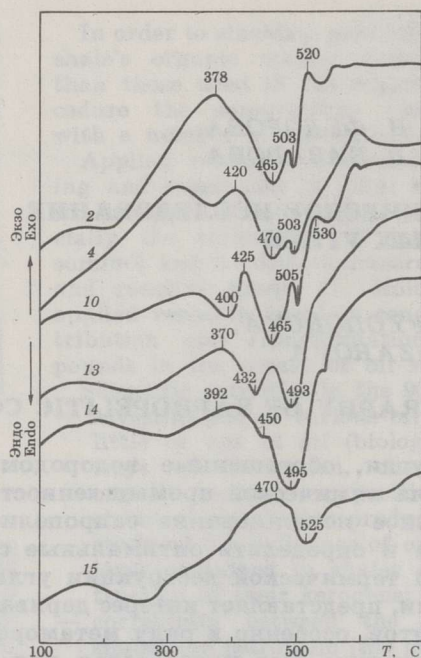


Рис. 2. ДТА-кривые сапропелитовых углей различных стадий метаморфизма

Fig. 2. DTA examination of sapropelitic coals

Нами изучены 15 образцов сапропелитовых углей основных месторождений СССР (характеристики образцов приведены в таблицах 1 и 2). Эксперименты проведены на дериватографе фирмы «МОМ» (Венгрия). Образцы углей (навеска пробы 500 мг) с размером частиц менее 0,2 мм нагревали в платиновом тигле до 1000 °С со скоростью 10 °С/мин. В качестве инертного вещества использовали окись алюминия; анализы проводили в среде гелия; регистрировали потерю массы (ТГ), скорость потери массы (ДТГ) и тепловые характеристики (ДТА).

Во всех случаях на начальном этапе нагрева образца отмечена убыль его массы до температуры 200 °С, связанная с испарением гигроскопической влаги (рис. 1). Данные о количестве влаги, вычисленные по результатам термогравиметрии, в основном согласуются со значениями, определенными по стандартной методике (см. табл. 1) [9].

Дальнейшая потеря массы образцов связана с полукоксованием сапропелитов. Процесс начинается при температурах около 300 °С и интенсивно протекает при 350—500 °С. Полукоксование сопровождается значительными эндотермическими эффектами (рис. 2). Для зрелых углей в интервале температур 200—350 °С термические эффекты связаны с внутренними изменениями структуры угля без потери массы. Лишь у образца сапропелитового угля стадии углефикации Т наблюдается потеря массы (2,5 %) с эндотермическим эффектом. По-видимому, этот процесс связан с высоким содержанием серы (9,1 %) в образце и выделением сероводорода.

В отличие от гумусовых углей [10], у сапропелитов не наблюдается четкой зависимости между суммарной потерей массы при термических испытаниях и выходом летучих веществ, определенным по стандартной методике (таблицы 1 и 3). Как правило, потеря массы превышает стандартный выход летучих веществ; одной из причин этого,



Таблица 1.

Обра- зец Sample number	Угольный бассейн, месторождение или шахта Basin, deposit or mine	Степень углефи- кации Coalifi- cation rank* <sup>3</sup>	Технический анализ, % Proximate analysis, wt.-%			Элементный анализ, % на daf Ultimate analysis, wt.-% on daf				
			W <sup>a</sup>	A <sup>d</sup>	V <sup>daf</sup>	C	H	S	N	O или N+O
	Балхашит: Balkhashite:									
1	I	—	2,9	7,8	95,1	72,9	10,7	0,8	0,6	15,0
2	II	—	3,6	24,9	97,4	75,2	11,4	1,3	0,6	11,5
3	III	—	4,0	12,0	98,0	79,9	11,6	0,6	0,6	7,3
4	Канско-Ачинский, Соболевское Kansk-Atchinsk basin, Sobolevo deposit	Б <sub>2</sub>	10,1	25,4	73,9	70,3	10,2	0,3	0,9	18,3
5	Подмосковный, ш. Середейская Moscow basin, Seredeyckaya mine	Б	4,0	10,0	73,8	74,6	8,6	3,2	—	13,6
	Иркутский, Будаговское: Irkutsk basin Budagovo deposit:									
6	I	Б-Д	1,1	11,7	86,3	80,5	10,4	0,2	1,2	7,7
7	II	Б-Д	15,5	38,5	69,3	71,7	8,9	0,6	1,7	17,1
8	Тургайский, Приозерное* <sup>1</sup> Turgaisk basin Priozhornoye deposit* <sup>2</sup>	Б	6,5	45,9	78,1	66,5	11,4	0,6	0,4	21,1
	Ленинский: Lena basin:									
9	Чарчикское Tchartchic deposit	Д	0,5	3,6	90,2	84,0	10,1	0,3	0,6	5,0
10	Таймыльское Taimulyr deposit	Д	1,1	3,5	84,3	82,6	9,5	0,3	0,7	6,9
11	Иркутский, Матаганское Irkutsk basin, Matagan deposit	Д	0,6	10,9	90,4	78,3	10,1	3,6	0,8	7,2
12	Львовско-Волын- ский, ш. им. Ленина Lvov-Volyn basin, Lenin mine	Д	3,0	25,2	52,7	77,5	6,2	1,5	—	14,8
	Донецкий: Donetsk basin:									
13	ш. Буговка- Донецкая Butovka- Donetskaya mine	Г	1,2	20,7	39,6	82,5	5,7	1,0	—	10,8
14	ш. Торецкая Toretskaya mine	Ж	0,7	12,7	40,4	86,1	4,9	1,1	—	7,9
15	ш. Глубокая Clubokaya mine	Т	0,4	19,5	16,6	86,0	4,0	9,1	—	0,9

\*<sup>1</sup> Элементному анализу подвергали необогащенную пробу.\*<sup>2</sup> Ultimate analysis data are referred to unconcentrated sample.\*<sup>3</sup> The coal rank is expressed by letters used in Soviet Union coal characterizing system.

по-видимому, является меньшая вероятность взаимодействия летучих продуктов с твердым остатком в малой навеске образца сапропелитового угля при дериватографии. Действительно, образующиеся из сапропелитов алкильные радикальные частицы более реакционноспособны, чем продукты деструкции гумусовых углей, и, вероятно, это различие сказывается на результатах определения выхода летучих веществ в муфельной печи.

Анализ результатов исследования термической деструкции сапропелитов [1—5] дает основания для выделения трех условных температурных интервалов разложения органической массы сапропелитовых углей. В интервале от 200 до 350 °С в основном протекают процессы, связанные с разрывом гетероатомных связей. При температурах 350—500 °С происходит деструкция углерод-углеродных связей и формирование полукوكса. Дальнейшие термические процессы связаны с его термическими превращениями.

По данным термогравиметрии сапропелитовые угли можно разделить на три группы: образцы первой группы теряют основную часть массы в интервале температур 200—350 °С; образцы второй группы — в интервале 350—500 °С; образцы третьей группы дают высокий выход полукокса (рис. 1; табл. 3). К первой группе относятся балхашиты и бурые угли, обогащенные гетероатомными элементами. Во-вторую группу входят собственно сапропелиты — богхеды. Третья объединяет угли высоких стадий метаморфизма, а также львовско-волынский высокоминерализованный сапропелит, в котором альгинита меньше, чем в богхедах.

Разложение образцов второй группы протекает в одну стадию, скорость максимальна при 460—470 °С (см. рисунки 1 и 2). Процесс напоминает разложение полимеров с упорядоченной структурой с эвакуацией из зоны реакции легкокипящих продуктов термической деполимеризации. Действительно, в работе [11] установлено наличие в чар-

Таблица 2. Петрографический состав образцов сапропелитовых углей, %  
 Table 2. Sapropelitic coal samples petrographic composition

Образец Sample	Витринит Vitrinite	Инертинит Inertinite	Липтинит Liptinite	Коллоальгинит Colloalginite	Талломоальгинит Tallomotalginite	Коллоальгинит с микстинитом Colloalginite with mixtinite
1	—	—	—	—	—	—
2	—	—	—	—	—	—
3	—	—	—	—	—	—
4	27	—	—	70	3	—
5* <sup>1</sup>	8	1	2	—	83	5
6	10	—	—	87	3	—
7	13	—	13	—	5	69
8* <sup>2</sup>	—	1	—	69	30	—
9	27	—	—	24	49	—
10	13	—	—	43	44	—
11	7	—	—	85	8	—
12* <sup>1</sup>	12	10	22	—	23	43
13* <sup>1</sup>	39	7	10	—	—	44
14* <sup>1</sup>	56	8	7	—	3	21
15* <sup>1</sup>	85	4	—	—	—	Не видно

\*<sup>1</sup> Данные [8].

\*<sup>2</sup> Результаты петрографического анализа получены на необогащенной пробе.  
 Petrographic analysis data are referred to unconcentrated sample.



Таблица 3. Потеря массы образцов сапропелитов при нагревании до 800 °С (% на условную органическую массу) и максимум основного пика ДТА  $T_{\max}$   
Table 3. Mass loss of sapropelitic coals heated up to 800 °C (wt.-% on daf) and the maximum of main DTA peak  $T_{\max}$

Образец Sample	Интервал температур, °С Temperature range, °C					$T_{\max}$
	50—200	200—350	350—500	500—800	200—800	
1	2,5	17,7	62,1	12,8	92,6	460
2	2,6	16,2	67,5	13,6	97,3	465
3	3,6	14,6	66,6	16,5	97,7	460
4	9,5	14,1	47,9	26,7	88,7	470
5	3,8	6,6	45,6	21,4	73,6	465
6	2,3	8,1	54,3	28,1	90,5	465
7	17,2	13,6	44,5	15,7	73,8	470
8	5,1	7,7	47,0	38,5	93,2	480
9	1,1	2,1	77,9	13,7	97,3	480
10	1,6	4,0	64,9	18,7	87,6	465
11	1,1	2,2	70,2	13,0	85,4	480
12	2,6	2,6	20,4	30,9	53,6	490
13	1,1	1,2	16,7	22,6	40,5	493
14	0,6	0,5	34,1	21,1	55,7	495
15	1,5	4,4	8,1	22,5	35,0	525

чикском, таймыльском и матаганском сапропелитах параллельно расположенных полиметиленовых углеводородных цепей. Низкая зольность и высокая степень упорядоченности структуры богхедов позволяет отметить зону «плавления» органического вещества (см. рис. 2), проявляющуюся на начальной стадии разложения в виде эндотермического эффекта на кривой ДТА с максимумом при 380—400 °С (образцы 9 и 10 — табл. 1). Такая зона на начальном этапе разложения в той или иной мере характерна для кривых ДТА всех исследованных образцов углей, причем чем выше зрелость сапропелитов, тем выше температура максимума эндотермического эффекта.

Наиболее четко выраженный эндотермический эффект отмечается при температурах 460—480 °С (основной пик ДТА). С увеличением зрелости сапропелитов максимум эффекта на кривой ДТА смещается с 460 к 525 °С. Есть основания полагать, что при изучении сапропелитовых углей найдено подтверждение закономерности, на которую указано в работе [12]: температура максимума основного пика ДТА в незначительной мере зависит от петрографического состава и окисленности углей и ее можно рассматривать как характеристику стадии метаморфизма углей.

Удаление летучих продуктов приводит к повышению вязкости, вспучиванию образцов в тигле и смене теплофизических характеристик. Вероятно, этими процессами обусловлено проявление третьего эндотермического эффекта на кривой ДТА — при 500—505 °С. Характерно, что эффект узколокализован по температуре и четко выражен для всех образцов сапропелитовых углей.

Четвертый эндотермический эффект на кривой ДТА регистрируется по окончанию разложения при минимальном выделении летучих веществ и связан с превращениями полукокса. Эффект характерен для всех образцов сапропелитов и проявляется при 550—560 °С.

У образцов сапропелитов с повышенным содержанием кислорода имеет место расширение температурного интервала основного процесса деструкции (напр. у образцов 4, 7, 8 и 12 — табл. 1). Подобное явление наблюдалось у гумусовых углей по мере роста степени окисленности [12].



## SUMMARY

Fifteen samples (sample amount 500 mg) of sapropelitic coals (SC) with rank from low to high were thermoanalytically examined using thermogravimetry (TG), derivative thermogravimetry (DTG) and differential thermoanalyse (DTA) methods. All these procedures were carried out in the derivatograph MOM (system Paulik-Paulik-Erdey, Hungary). The samples represent 15 main coal deposits from several basins of the Commonwealth of the Independent States.

The analytical conditions were as follows: dried coal sample (particle size  $<0.2$  mm) was placed into an uncovered platinum crucible. The furnace was heated to  $1000^{\circ}\text{C}$  (rate  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) and the reference crucible was loaded with alumina. Samples were examined under a flowing helium atmosphere.

The TG curves of all samples show some loss in sample mass up to  $200^{\circ}\text{C}$  (Fig. 1). This loss is in good correlation with the amount of water determined by the standardized moisture content determination method (Table 1). Between  $300$ — $500^{\circ}\text{C}$  the loss in sample mass was caused by the beginning of semicoking processes. They are accompanied by endothermic effects (Fig. 2), but for higher rank SC thermal effects are supposed to be caused by changes in molecular structure of coal. Unlike humic coals, the SC do not show a correlation between total mass loss and yield of volatiles.

In accordance with the available thermoanalysis data for SC, we refer to the three conventional temperature regions determined as follows: (1)  $200$ — $350^{\circ}\text{C}$ , (2)  $350$ — $500^{\circ}\text{C}$  and (3) over  $500^{\circ}\text{C}$ . We divided the examined samples between these temperature regions on the basis of their thermogravimetric analysis data. The first group includes balkhasite and lower rank brown coals, the second includes bogheads, and the third includes high rank SC (Table 3, Fig. 1).

The bogheads were decomposed in an one-stage process having a maximum rate at  $460$ — $470^{\circ}\text{C}$ . This process is very close to the thermal decomposition of high-degree in order polymers.

In elucidating the sample's DTA curves, we assumed that the endothermic effect at  $380$ — $400^{\circ}\text{C}$  was caused by the "melting" process of the SC organic matter. The main effect (endothermic) at  $460$ — $480^{\circ}\text{C}$ , which in connection with the coal rank was discovered even at  $525^{\circ}\text{C}$ , is in correlation with its petrographical composition. We presume that this effect should be used in characterizing the coal rank.

The endothermic effect near  $500$ — $505^{\circ}\text{C}$  can be explained by the change in thermophysical properties of thermally transformed and "melted" coals. The effect near  $550$ — $560^{\circ}\text{C}$  probably shows the completion of volatiles liberation and some transformations inside the semicoke structure.

It has been established that all SC with high oxygen content in organic matter would degrade within a wide temperature region. This is illustrated with samples No. 4, 7, 8, 14 (Table 1). The same phenomenon has also been established for the humic coals in connection with their degree of geochemical decomposition.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стадников Г. Л. Происхождение углей и нефти. — М.: Л., 1937.
2. Кричко А. А., Лебедев В. В., Фарберов И. Л. Нетопливное использование углей. — М., 1978.
3. Шишков В. Ф., Тугурина В. В. Окисление сапропелитов. — Иркутск, 1985.
4. Липович В. Г., Калабин Г. А., Калечиц И. В. и др. Химия и переработка угля. — М., 1988.
5. Бодоев Н. В., Рокосов Ю. В., Коптюг В. А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1989. Вып. 3. С. 139—145.
6. Bodayev N. V., Rokosov Y. V., Koptug V. A. // Fuel. 1990. Vol. 69, No. 2. P. 216—220.
7. Markova K. I., Valceva S. P., Petrova R. P. // Thermochemica Acta. 1985. Vol. 93. P. 385—388.
8. Базарова О. В., Кучер Р. В. // Химия тв. топлива. 1987. № 1. С. 16—21.
9. Кундель Х. А., Петая Л. И. // Горючие сланцы. 1985. Т. 2, № 4. С. 373—377.
10. Изнашин В. П., Русьянова Н. Д., Покровская Т. П., Попов В. К. / Пиролиз углей в инертной атмосфере. 1. Методика ДСК // Кокс и химия. 1988. № 12. С. 5—8.

11. Водоев Н. В., Долгополов Н. И. Рентгенографическое исследование сапропелитовых углей // Горючие сланцы. 1989. Т. 6, № 4. С. 416—419.
12. Игнашин В. П., Русьянова Н. Д., Тенина А. В. Пиролиз углей в инертной атмосфере. 2. Расширение возможностей термографиметрического анализа // Кокс и химия. 1990. № 1. С. 2—5.

Институт угля Сибирского отделения  
 Академии наук СССР  
 г. Кемерово,  
 Российская Федерация

Представил Ю. Тедер  
 Поступила в редакцию  
 02.01.91

Academy of Sciences of the USSR,  
 Siberian Branch, Institute of Coal  
 Kemerovo,  
 Russian Federation

Presented by J. Teder  
 Received  
 2 January 1991