

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ**  
**ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ**  

---

**КАФЕДРА ЗБАГАЧЕННЯ КОРИСНИХ КОПАЛИН**



**Конспект лекцій**  
**ПО КУРСУ**  
**« ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГОРЮЧИХ КОПАЛИН ТА**  
**МЕТОДИ ЇХ ДОСЛІДЖЕННЯ »**

**ДОНЕЦЬК -2010**

## Лекция №1

### ВВЕДЕНИЕ В КУРС “ХИМИЯ ПОЛЕЗНЫХ ИСКОПАЕМЫХ”

Полезными ископаемыми называются добываемые из недр земли природные вещества органического и неорганического происхождения, которые при современном состоянии техники и технологии могут быть эффективно использованы в народном хозяйстве в естественном виде или после предварительной переработки.

К полезным ископаемым органического происхождения относятся вещества трех агрегатных состояний: *газообразные* (природный газ), *жидкие* (нефть) и *твердые* (торф, сланцы, каменные угли, антрациты).

Полезные ископаемые неорганического происхождения подразделяются на *металлические* и *неметаллические*. Металлические полезные ископаемые, из которых извлекаются один или несколько металлов, принято называть *рудами*. Руды в свою очередь подразделяются на монometаллические (железные, медные и т.п.), из которых извлекается один металл, и полиметаллические, содержащие в промышленных масштабах несколько металлов (медно-цинковые, свинцово-цинковые, медно-цинково-пиритные, магно-магнетитовые и т.п.).

Твердые полезные ископаемые состоят из различных минералов. *Минералами* называются природные химические соединения, имеющие - однородный состав и характерную кристаллическую форму.

Определяющей единицей во всех кристаллических структурах является *атом*, состоящий из положительно заряженного ядра, окруженного отрицательно заряженными электронными оболочками. Положительно и отрицательно заряженные атомы носят соответственно название катионов и анионов. Предполагается, что атомы и ионы имеют сферическую форму и определенный объем, непроницаемый для других атомов и ионов. - Между структурными единицами выделяют четыре типа межатомной кристаллической связи:

1. *Металлическая связь*, характерна для металлов;
2. *Ионная связь* (связь между противоположно заряженными ионами);
3. *Ковалентная* или *атомная связь* (связь за счет обмена электронами между атомами);
4. *Слабая межмолекулярная* (ван-дер-ваальсовая) *связь*.

Виды химической связи обуславливают тип кристаллических структур минералов. Так выделяют металлические, ионные, атомные и моле-

кулярные структуры. Часто в одном и том же кристалле существуют различные типы связей. Такие структуры называются *гетеродесмическими*, в отличие от *гомодесмических*, с одним типом связи.

В совокупности минералов преобладают гетеродесмические и ионные структуры. Преобладающим типом связи является ионная, характерная для силикатов и других кислородных соединений. Для окислов и гидроокислов характерна ионно-ковалентная связь с преобладанием ионной.

Чисто ионные структуры типичны для галогенидов. Чисто атомные структуры встречаются редко, например, в алмазе. Для сульфидов обычна ионно-ковалентная связь с преобладанием ковалентной. Металлические связи и металлические структуры типичны для минералов в виде самородных элементов - меди, золота, платины. Молекулярные структуры для минералов не характерны и принадлежат в основном органическим соединениям.

В кристаллических решетках рудных минералов катионы металлов связаны с различными анионами. В зависимости от рода этих анионов минералы и руды подразделяются на *оксидные*, содержащие анионы кислорода; *гидроксидные*, образованные гидроксильными ионами  $\text{OH}^-$ ; *карбонатные*, содержащие карбоксильные анионы; *силикатные* - образованные анионами силикатов (соединений кремния) и *сульфидные*, образованные анионами серы.

Неметаллические полезные ископаемые используются в народном хозяйстве после соответствующей их переработки (апатиты, калийные соли, фосфаты и т.д.) или в их естественном виде (строительные материалы - пески, глины). В настоящее время термин  $\square$ руда $\square$  применяют и для неметаллических полезных ископаемых ( калийные, апатитовые, асбестовые руды и др.).

В природе полезные ископаемые распределены неравномерно. Участок земной коры с характерной геологической структурой, в котором полезное ископаемое залегает в виде одного и нескольких рудных тел, по количеству, качеству и условиям залегания пригодных для промышленного использования называют *месторождением полезного ископаемого*. *Рудным телом* называют обособленное скопление полезного ископаемого, залегающее среди горных пород.

Промышленное использование месторождения определяется запасами и качеством полезного компонента (компонентов). В свою очередь, качество полезного ископаемого определяется содержанием ценного (полезного) минерала (минералов), а также ценных и вредных примесей.

*Полезными* (ценными) называются минералы, содержащие компоненты, имеющие хозяйственную ценность. Полезные ископаемые, в состав которых входят в чистом виде только полезные минералы в природе -

встречаются крайне редко. Как правило они представлены сложным комплексом различных минералов, в том числе и таких, которые не содержат полезных компонентов. Такие минералы, не содержащие ценного компонента, называются *пустой породой*. Ценные минералы часто называют - рудными, а пустую породу- нерудными минералами.

Химические элементы или природные соединения, содержащиеся в небольших количествах и при переработке полезного ископаемого улучшающие качество ценного компонента называют *полезными примесями*. Так, например, марганец, хром, титан, ванадий, попадая в металл при выплавке его из железных руд, улучшают механические свойства чугуна и стали; хром, никель, медь - улучшают антикоррозионные качества металлических изделий.

Если примеси ухудшают качество полезных продуктов их называют *вредными*. Например, к вредным примесям при выплавке чугунов и сталей, относятся:

- *сера* - снижает пластичность стали, вызывает красноломкость, увеличивает расход кокса;

- *фосфор* - вызывает хладноломкость;

- *мышьяк* - вызывает одновременно и красно- и хладноломкость;

- *цинк* - разрушает огнеупорную кладку печей;

- *свинец* - разрушает элементы конструкций печей;

- *кремнезем* - увеличивает расход кокса и флюсов.

При выплавке чугуна повышение содержания кремнезема на 1% увеличивает расход кокса на 3%, флюсов на 4% и уменьшает производительность доменной печи на 5-7%.

Соотношение рудных и нерудных минералов, полезных и вредных примесей в месторождениях полезных ископаемых бывает самое различное. Встречаются железные руды, содержащие до 95% рудных минералов, тогда как в сульфидных рудах цветных металлов содержание рудных минералов не превышает нескольких процентов ( Cu = 0,4-2,5%; Pb = 0,4-5%; Zn = 3,5-15%). А в месторождениях золотосодержащих руд содержание золота исчисляется в граммах на тонну.

Содержание полезного компонента является как качественной, так и количественной характеристикой полезных ископаемых. В случае руд оно определяет пригодность руд к металлургическому переделу непосредственно или после предварительной обработки (обогащения). В рудах, подлежащих обогащению, важное значение имеет, в какой минеральной форме находится компонент, поскольку минеральный состав определяет способность руд к обогащению.

Целесообразность промышленного использования месторождения определяется не только качеством полезного ископаемого и его запасами,

но и географическим положением месторождения, состоянием техники и уровнем технологии переработки полезного ископаемого, уровнем использования ценного компонента в народном хозяйстве и другими факторами.

Минеральный и химический состав полезных ископаемых принято называть *вещественным составом* минерального сырья. Известно около 2200 минералов, однако широко распространенных в природе насчитывается около 450 видов. Главенствующее положение кислорода в земной коре определяет то, что преобладающее число минералов как по количеству, так и по массе - кислородные соединения. Кислород входит в состав 1538 минералов. Помимо кислорода, главными химическими элементами, образующими минералы, являются водород, кремний, алюминий, железо, кальций, магний, натрий, калий, титан, углерод, марганец, фосфор и сера. Много минеральных видов образуют медь, свинец, мышьяк As, сурьма Sb, бор B, хлор, фтор, уран, ванадий. Некоторые минералы встречаются как самородные элементы - алмаз, золото, серебро, платина, медь. Такие элементы, как рубидий, рений и некоторые другие, не образуют собственных минералов и рассеяны в кристаллических решетках других минералов.

Для выяснения химического состава минералов производят их химический анализ. В результате пересчета данных анализа определяют химическую формулу минерала. Формулы могут быть *эмпирическими*, показывающими только химический состав, и *структурными*, дающими представление о пространственном расположении атомов в минерале и их связи между собой.

Эмпирические формулы минералов не отображают их внутреннего строения, поэтому в настоящее время в минералогии они чаще всего заменяются структурными. При написании структурных формул анионные комплексы отделяются от катионных квадратными скобками, например, сидерит  $\text{Fe}[\text{CO}_3]$ , барит  $\text{Ba}[\text{SO}_4]$  и т.п. Эмпирическая формула минерала мусковита  $\text{H}_2\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , а структурная  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH},\text{F})_2$ . Последняя показывает, что в структуре мусковита имеется сложный анионный комплекс и что вода в мусковите находится не в виде  $\text{H}_2\text{O}$ , а в виде гидроксидов  $\text{OH}$ , причем этот гидроксил может быть, в свою очередь, изоморфно замещен F. Для минерала магнетита эмпирическая формула  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , а структурная -  $\text{FeO} \times \text{Fe}_2\text{O}_3$ .

В минералогии различают *водные* и *безводные* минералы. К водным относятся те минералы, которые имеют в своем составе электрически нейтральные молекулы воды. Вода в составе минералов может быть *связанной* и *свободной*. *Связанная* вода входит в кристаллическую решетку минералов, например, гипс  $\text{Ca}[\text{SO}_4] \times 2\text{H}_2\text{O}$ . *Свободная* вода удерживается

в тонких порах и трещинах минералов силами поверхностного натяжения и капиллярного вакуума. Она удаляется при нагревании до 100-110°C. Гидроксилсодержащие минералы к водным не относятся. Между молекулой воды и ионом гидроксила  $\text{OH}^-$  существует принципиальная разница. Гидроксил  $\text{OH}^-$  может замещать в минералах другие ионы, например,  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$ , он прочно удерживается в кристаллической решетке. Этими свойствами молекулы воды не обладают.

Химический состав многих минералов нельзя точно отобразить формулой. Это зависит от различных механических примесей и способности некоторых соединений образовывать изоморфные смеси или твердые растворы.

Вещественный состав полезных ископаемых определяет их физические свойства - плотность, магнитную восприимчивость, цвет и др. Эти свойства, особенно их контраст у различных минералов, влияют на выбор способов и эффективность переработки полезных ископаемых.

В зависимости от вещественного состава металлические полезные ископаемые делятся на руды: *черных металлов* (железные, хромовые, марганцевые); *цветных металлов* (медные, цинковые, свинцовые, магниевые, кобальтовые, алюминийевые и др.); *благородных металлов* (золото, платина, серебро); *редких металлов* (ванадиевые, вольфрамовые, оловянные, танталовые, мышьяковистые, сурьмяные, ртутные и др.); *радиоактивных элементов* (урановые, ториевые, радиевые); *рассеянных элементов и редких земель* (германиевые, рубидиевые, теллуоровые, кадмиевые, селеновые и др.).

Неметаллические полезные ископаемые делятся на: *сырье для химической промышленности и сельского хозяйства* (сильвинитовые, апатитовые, фосфоритовые, флюоритовые и др.); *строительные материалы и их сырье* (известняки, мергели, кварциты, гипс, пески, глины); *абразивные материалы* (алмаз, корунд); *изоляционные материалы* (асбест, слюда, мрамор); *керамические, огнеупорные и кислотоупорные материалы* (каолин, полевошпат, кварц, глины, магнезит и др.); *драгоценные и цветные камни* (алмаз, рубин, топаз, изумруд, малахит и др.); *наполнители, краски, адсорбенты* (тальк, барий, графит, мел, глины).

Для наиболее рациональной переработки полезных ископаемых важно знать не только их вещественный состав, но и расположение минералов и их агрегатов в кусках руды (горной породы), размеры рудных зерен и их форму. Большинство полезных ископаемых сложено из агрегатов минералов, называемых *горными породами*. Горные породы могут быть мономинеральными (мрамор) или полиминеральными. Минеральный состав каждой породы относительно одинаков. Химический состав горных пород зависит от минерального состава и не может быть выражен формулой, так

как количество входящих в породу минералов не является строго постоянным.

Горные породы образуются в определенных геологических условиях. По своему происхождению они подразделяются на три большие группы:

- *магматические* - связанные с процессами магматической деятельности;

- *осадочные* - образующиеся при выветривании горных пород;

- *метаморфические* - образующиеся в результате преобразования двух предыдущих под действием высоких температур и давлений.

Всесторонним изучением горных пород занимается петрография. Она изучает минеральный и химический состав горных пород, их строение, происхождение, условия залегания, взаимоотношения между различными породами, а также изменение горных пород с течением времени.

При исследовании взаимоотношений слагающих горные породы минералов и их агрегатов определяют *текстуру* и *структуру*. Внешнее различие между текстурой и структурой заключается в том, что текстура характеризует крупные сростания минералов, изучаемые невооруженным глазом, а структура - тонкозернистые сростания, изучаемые под микроскопом.

Текстуры делятся на однородные (равномерные) и неоднородные - текстуры с удлиненными, округлыми, неправильными и сложными формами. Однородные текстуры делятся на массивные, вкрапленные, порошковатые и пористые.

*Массивные* текстуры характеризуются однородным строением руды, состоящей из агрегатов тесно соприкасающихся зерен. Эти руды обычно имеют очень высокое содержание ценного компонента.

*Вкрапленные* текстуры характеризуются равномерным распределением агрегатов рудных зерен среди основной нерудной массы.

*Порошковатые* текстуры представляют собой землистый агрегат, а пористые образуются в результате растворения части минералов, на месте которых появляются поры.

При изучении текстуры руды важно знать крупность рудных зерен и их распределение в пустой породе. Это обстоятельство, как правило, определяет конечную крупность измельчения полезного ископаемого.

## Лекция № 2

### ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

Химия горючих ископаемых, как самостоятельная область естествознания, представляет собой систему знаний о составе, химическом строении и его изменении в результате превращения горючих ископаемых в естественных условиях, о закономерностях химических и физико-химических процессов, протекающих при их переработке; свойствах получаемых продуктов и методах их исследования.

#### 2.1. Понятие о каустобиолитах, систематизация ТГИ

Все горючие ископаемые - твердые, жидкие, газообразные - образовались из остатков растительного или животного происхождения и называются *каустобиолитами* ( от греческих *каустос* - горючий, *биос* - жизнь, *литос* - камень).

Согласно современным воззрениям, образование тех или иных видов горючих ископаемых определяется типом исходного органического вещества и условиями его образования. Виды горючих ископаемых произошли из наземной растительности. Её остатки накапливаются в лесных и тростниковых болотах и озерах, затем подвергаются биохимическим превращениям, сначала образуя торф. При погружении в водоемы с течением времени под воздействием температуры и давления торф превращается последовательно в бурые, каменные угли и антрациты. Из высших растений образовались ТГИ, именуемые *гумитами* (гумус - перегной). Растворимая часть гумусового вещества могла быть снесена в море и отложена в осадочных породах. В застойных водоемах могли образовываться отложения биохимического превращения микроводорослей и животных организмов - планктона. Из них образовались ТГИ, именуемые *сапронелитами*. Из наиболее стойких частей высших растений (восков, смол, спор, пыльцы и т.п.) образовались ТГИ, именуемые *липтобиолитами*. Эти фрагменты весьма устойчивы и могут накапливаться при формировании осадка.

По генезису исходного растительного материала все разнообразные виды ТГИ подразделяются на четыре класса: 1. *Гумиты* - из высших растений; 2. *Липтобиолиты* - из наиболее стойких частей растений; 3. *Сапронелиты* - из низших растений, водорослей и планктона. К четвертому классу относят группу ТГИ *смешанного типа*.

Из одного и того же исходного материала могут образовываться ТГИ с различными свойствами. Например, из гумусового материала формируются торф, бурый или каменный уголь, антрацит. Для каждого класса

ТГИ различают четыре стадии зрелости: торфяную, буроугольную, каменноугольную и антрацитовую. Этим стадиям соответствует такое изменение состава и строения органической массы ТГИ, которое определяет их свойства. К ним относятся содержание углерода, выход летучих веществ, отражательная способность полированной поверхности.

## 2.2. Классификации ТГИ.

В основу *генетических классификаций* ископаемых углей положены знания об их химической природе и происхождении. Они служат надежным основанием для построения промышленных классификаций и дают рекомендации для рационального использования каждого вида горючего ископаемого.

В Советском Союзе были проведены многочисленные научные исследования, направленные на разработку единой классификации ископаемых углей в качестве основы их рационального использования в энергетике, химической промышленности и в других направлениях его переработки, которые положены в основу введенного с 1990 года ГОСТ 25543-88 “Угли бурые, каменные и антрациты. Классификация по генетическим и технологическим параметрам”.

В зависимости от величины среднего показателя отражения витринита ( $R_0$ ), теплоты сгорания на влажное беззольное состояние ( $Q_s^{ds}$ ) и выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V^{daf}$ ) угли подразделяются на бурые, каменные и антрациты (табл.2.1).

Таблица 2.1 - Виды ископаемых углей

Вид угля	Средний показатель отражения витринита $R_0, \%$	Теплота сгорания на влажное беззольное состояние $Q_s^{ds}$ , МДж/кг	Выход летучих веществ на сухое беззольное состояние $V^{daf}, \%$
Бурый уголь	Менее 0,60	Менее 24	-
Каменный уголь	От 0,40 до 2,59	24 и более	9 и более
Антрацит	2,40 и более	-	менее 9

Все ископаемые угли разделены в зависимости от величины среднего показателя отражения витринита на 17 классов, а по содержанию фузенизированных компонентов – на 5 категорий. Введено деление углей на типы.

Тип бурых углей определяется по максимальной влагоемкости на беззольное состояние ( $W_{max}^{af}$ ). Введено 6 типов бурых углей.

У каменных углей типы углей (9) определяются по выходу летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V^{daf}$ ), а у антрацитов – по объемному выходу летучих веществ на сухое беззольное состояние ( $V_{об}^{daf}$ ) выделено 3 типа.

Подтипы углей определяются:

- у бурых углей (5 подтипов) – по выходу смолы полукоксования на сухое беззольное состояние ( $T_{sk}^{daf}$ );
- у каменных углей (8 подтипов) – по толщине пластического слоя ( $Y$ ) и индексу Пога ( $RI$ );
- у антрацитов (6 подтипов) – по анизотропии отражения витринита ( $A_R$ , %).

Все угли обозначат семизначным кодовым числом, в котором:

- первые две цифры указывает класс и характеризует среднее значение величины показателя отражения витринита для данного класса, умноженное на 10;
- третья цифра указывает категорию и характеризует среднее значение суммы фюзенизированных компонентов, делённое на 10;
- четвертая и пятая цифры указывают тип и характеризуют: для бурых углей – среднее значение величины максимальной влагоемкости на беззольное состояние, для каменных углей – среднее значение величины выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние, для антрацитов – среднее значение величины объемного выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние для данного типа;
- шестая и седьмая цифры указывают подтип и характеризуют; для бурых углей – среднее значение величины выхода смолы полукоксования на сухое беззольное состояние, для каменных углей – среднее значение толщины пластического слоя, для антрацитов – среднее значение величины анизотропии отражения витринита для данного подтипа.

Бурые, каменные угли и антрациты разделены на 14 технологических марок, 24 группы и 40 подгрупп в зависимости от их технологических свойств.

Генетические и технологические показатели устанавливают для каждого шахтопласта по пластовой пробе из неокисленной зоны. В соответствии с технологическими свойствами в ГОСТе указаны направления использования углей.

В настоящий момент в Украине действует система классификации углей в соответствии с ДСТУ 3472-96 (табл 2.2), в котором предусмотрено разделение на 9 марок (Б, Д, ДГ, Г, Ж, К, ОС, Т, А).

Среди классификационных показателей:

- средний показатель отражения витринита  $R_0$ , %;
- выход летучих веществ  $V^{daf}$ , %;
- толщина пластического слоя  $Y$ , мм;
- индекс Пога  $RI$ , отн.ед;
- теплота сгорания  $Q_s^{daf}$ , МДж/кг.

Таблица 2.2 - ДСТУ3472-96

Марка	Обозначение марки	$R_o$ , %	$V^{daf}$ , %	$Y$ , мм	$RI$ , ед.	$Q_s^{daf}$ , МДж/кг
Бурый	Б	менее 0,4	от 50 до 70 вкл.	-	-	менее 24,0
Длиннопламенный	Д	от 0,4 до 0,6 вкл.	35 - 50	менее 6	-	-
Газовый	Г	0,5 - 1,0	33 - 46	10 - 16	-	-
Жирный	Ж	0,85-1,20	28 - 36	17 - 38	-	-
Коксовый	К	1,21-1,60	18 - 28	13 - 28	-	-
Отощенный спекающийся	ОС	1,30-1,90	14 - 22	6 - 12	13 -50	-
Тощий	Т	1,60-2,59	8 - 18	менее 6	менее 13	35,2-36,5
Антрацит	А	2,60-5,60	менее 8	-	-	менее 35,2

Международная система кодификации каменных углей была принята комитетом ЕЭК в сентябре 1987 года на его 83 сессии и утверждена в 1988 году. Для характеристики углей среднего и высокого рангов, были выбраны основные параметры, к которым относятся: отражательная способность витринита; рефлектограмма витринита; мацеральный состав; индекс свободного вспучивания; выход летучих веществ; зольность; общее содержание серы; высшая теплота сгорания.

Для настоящей системы кодификации граница между углями низкого и более высокого ранга устанавливается согласно общей классификации.

Углями низкого ранга считаются угли с высшей теплотой сгорания менее 24 МДж/кг и средним показателем отражения витринита ( $R_o$ ) менее 0,6 %. Углями более высокого ранга, к которым относятся все угли среднего и высокого рангов, считаются:

- угли с высшей теплотой сгорания более 24 МДж/кг.
- угли с  $Q_B < 24$  МДж/кг, при условии, что средний показатель отражения витринита  $R_o \geq 0,6$  %.

Для характеристики углей среднего и высокого рангов используется 14-значная кодификация, основанная на следующих восьми параметрах угля, которые позволяют получить информацию о ранге, типе и марке угля:

	количество цифр:
1) средний показатель отражения витринита $R_2$ (%)	2
2) характеристики рефлектограммы	1
3) характеристика минерального состава	2
4) индекс свободного вспучивания	1
5) выход летучих веществ на сухое беззольное состояние, %	2
6) зольность на сухое состояние (%)	2
7) общее содержание серы на сухое состояние	2
8) $Q_V$ на сухое беззольное состояние (МДж/кг)	2

Первые две цифры кода обозначают отражательную способность витринита, соответствующую нижнему пределу 0,1-процентного диапазона значений среднего показателя отражения витринита, умноженному на 10.

Третья цифра даёт характеристику рефлектограммы. Например, если в коде стоит 0, то рефлектограмма без разрывов, уголь в пласте.

Четвертая и пятая цифра обозначают индекс состава мацериальной группы, а именно: четвертая цифра соответствует нижнему пределу 10 %-го диапазона значений содержания инертинита (без минеральных веществ), разделённому на 10, а пятая цифра обозначает верхний предел 5%-го диапазона значений содержания лейптинита.

Шестая цифра обозначает индекс свободного вспучивания, соответствующий нижнему пределу диапазона его значений с интервалом в  $\frac{1}{2}$ .

Седьмая и восьмая цифры соответствуют пределу 2 %-го диапазона значений выхода летучих веществ на сухое беззольное состояние при выходе летучих веществ выше 10 % и 1 %-го диапазона при выходе летучих веществ менее 10 %.

Девятая и десятая цифры соответствуют нижнему пределу 1 %-го диапазона значений зольности по сухому состоянию.

Одиннадцатая и двенадцатая цифры соответствуют нижнему пределу 0,1 %-го диапазона значений общего содержания серы на сухое состояние, умноженному на 10.

Тринадцатая и четырнадцатая цифры соответствуют нижнему пределу диапазона с интервалом 1 МДж/кг значений  $Q_V$  на сухое беззольное состояние.

Новая система международной кодификации позволяет производителям, продавцам и покупателям избегать неоднозначности качественных характеристик углей, отвечающих требованиям конкретных областей их применения. Она заменяет кодификационную систему 1956 года, которая стала непригодной в условиях возрастающего интереса к углю и быстрого расширения торговли углем, используемого для выработки тепловой энергии и производства металлургического топлива.

### **2.3. Отличительные признаки, макро- и микроскопическое описание ТГИ**

Отличительные признаки ТГИ можно установить визуальным осмотром их образцов по цвету, блеску, структуре и излому. Свойства ТГИ определяют различными физическими и химическими методами, на основании которых делают окончательные выводы о принадлежности исследуемого образца к тому или иному классу ТГИ.

Особенности различных видов ТГИ, а также их компонентный состав и генетические признаки устанавливаются методами *петрографии*. Различают методы макро- и микроскопического исследования ТГИ.

Макроскопические петрографические исследования - это описание ТГИ по таким признакам как цвет кусков, цвет черты, степень блеска (блестящий, полублестящий, полуматовый, матовый), сложение (массивное, слоистое, зернистое), характер излома ( раковистый, зернистый, волокнистый) и др.

Наиболее распространенным микроскопическим методом исследования ТГИ является исследование в *отраженном свете* на *анилифах-брикетах*. Его получают путем брикетирования измельченного до крупности зерен 0-6 мм угля с последующим шлифованием и полировкой. Содержание микрокомпонентов в углях определяют путем подсчёта их точечным методом под микроскопом при увеличении  $\times 300 - 600$ .

Микроскопическое исследование углей ведут также в *проходящем свете*. Для этого из углей приготавливают прозрачные шлифы, приклеиваемые на предметное стекло. Исследования углей в проходящем свете дают более глубокие и обширные сведения об их составе и свойствах, однако трудность получения качественных шлифов является препятствием их широкого применения.

Под микроскопом ТГИ представляют собой сочетания элементов растительного или животного происхождения - *форменных элементов* - и продуктов глубокого превращения веществ растительного материала - *основной массы*, не сохранившей определённой структуры. К форменным элементам относятся споры, кутикулы, смоляные тельца, пыльца, водоросли (кутикулы образуются из наружного слоя листьев, молодых побе-

гов и веток). Все форменные элементы имеют желтый цвет в прозрачных шлифах и поэтому названы *желтыми телами*.

Основная масса под микроскопом в тонких шлифах представлена *прозрачной и непрозрачной* разновидностями. Прозрачная основная масса имеет окраску от желтой до оранжевой и красной в зависимости от химической зрелости. В отраженном свете прозрачная масса имеет оттенки серого и белого цвета. Непрозрачная основная масса является неоднородной и представлена в виде иголок и хлопьев.

Важную информацию о каменных углях дает исследование сочетания в них *макрокомпонентов*: *витрена* (стеклянный), *кларена* (светлого), *дюрена* (твердого) и *фюзена* (вытянутый).

*Витрен* - однородный по всей массе, обладает сильным блеском, цвет черный, твердый, но хрупкий, раковистый излом. Под микроскопом в тонких шлифах витрен представляется однородной бесструктурной прозрачной основной массой. Цвет витрена изменяется от оранжевого до красного в зависимости от зрелости углей. В отраженном свете цвет витрена изменяется от серых до белых оттенков.

*Кларен* - неоднородный, состоит преимущественно из однородной массы с определенным содержанием (до 25%) форменных элементов. Внешне имеет заметную слоистую структуру. По свойствам близок к витрену.

*Дюрен* - наиболее твердый из всех макрокомпонентов. Цвет черный, плотный, вязкий, блеск матовый, излом зернистый, структура плотная, внешне неоднородный. Под микроскопом он состоит как из прозрачной, так и не прозрачной основной массы и форменных элементов. В зависимости от типа последних дюрены бывают споровыми, кутикуловыми, смоляными и фюзеновыми.

*Фюзен* - мягкий рыхлый компонент с волокнистой структурой, внешне напоминает сажу. Его типичная микроскопическая картина - хорошо сохранившаяся клеточная структура стеблевых тканей растений.

Важной информацией о ТГИ является наличие и сочетание в них различных *микрокомпонентов*. В каменных углях идентифицированы 14 различных микрокомпонентов, которые по отражательной способности, цвету, структуре, микрорельефу объединяются в семь групп (табл.2.3): витринита, семивитринита, фюзенита, лейптинита, альгинита, микстинита, минеральных примесей. В бурых углях идентифицировано 22 микрокомпонента, которые объединяются в 6 групп.

Таблица 2.3 - Классификация микрокомпонентов каменных углей СНГ

Группы микрокомпонентов		Микрокомпоненты	
Наименование	Обозначение	Наименование	Обозначение
Витринит	Vt	Коллинит	Vt <sub>1</sub>
		Теллинит	Vt <sub>2</sub>
Семивитринит	Sv	Семиколлинит	Sv <sub>1</sub>
		Семителлинит	Sv <sub>2</sub>
Фюзинит	F	Семифюзинит	F <sub>1</sub>
		Микринит	F <sub>2</sub>
		Фюзинит	F <sub>3</sub>
		Склеротинит	F <sub>4</sub>
Лейптинит	L	Споринит	L <sub>1</sub>
		Кутинит	L <sub>2</sub>
		Резинит	L <sub>3</sub>
Альгинит	Alg	Кальгинит	Alg <sub>1</sub>
		Тельгинит	Alg <sub>2</sub>
Микстинит	M	Микстинит	M
Минеральные примеси	Ml	Глинистое вещество	Ml <sub>1</sub>
		Сульфиды железа	Ml <sub>2</sub>
		Карбонаты	Ml <sub>3</sub>
		Кварц	Ml <sub>4</sub>
		Прочие минеральные примеси	Ml <sub>5</sub>

## Лекция № 3

# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

### 3.1 Литогенез и его стадии

ТГИ образуются в процессе осадочного породообразования, названного *литогенезом*, представляющим собой совокупность процессов образования и последующего изменения осадочных пород до их превращений в метаморфические породы. Метаморфические породы образуются в зоне высоких температур и давлений.

В литогенезе выделяют следующие *стадии*:

- *седиментогенез* - поступление осадков в водоемы;
- *диагенез* - преобразование осадков в породу;
- *катагенез* - дальнейшее изменение породы под влиянием давления и температуры;
- *метагенез* - высшая стадия углефикации.

Идентификацию этих стадий производят по свойствам органических включений - содержанию углерода, выходу летучих веществ или отражательной способности витринита. Отражательная способность витринита ( $R_0$ , %) углей определяется интенсивностью отраженного луча монохроматического света, падающего на поверхность отшлифованного образца или брикета. Она связана с химическими и физико-химическими процессами превращения органических веществ (ОВ), поэтому численное значение  $R_0$  является критерием степени превращения углей в недрах Земли.

*Седиментогенез* - процесс образования рыхлого придонного осадка из отмерших растений и организмов. Значительная часть ОВ нестабильно и разрушается до  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и минеральных примесей (солей). Только 0,8% массы ОВ поступает в осадок и захороняется в нем.

*Диагенез* - представляет собой начальную стадию генезиса горючих ископаемых. В ходе диагенеза происходит превращение осадка в породу. Диагенез обусловлен захоронением и погружением осадков в недра Земли. Он происходит на глубинах, где температура составляет не более 50 °С и практически не действует на ОВ. Большое значение в процессе диагенеза имеет присутствие кислорода (особенно в процессе торфообразования). Широко распространены процессы разложения ОВ микроорганизмами. Наиболее значительным процессом при диагенезе является *гумификация* - биокаталитическое образование сложных ароматических соединений из продуктов разложения клеточной структуры - *гуминовых кислот*. При диагенезе наблюдается торфяная стадия зрелости ТГИ.

*Катагенез* - связан с постепенным уплотнением осадочных пород,

преобразованием органических веществ и дальнейшим протеканием процессов углеобразования. В раннем катагенезе обычно выделяют стадию протокатагенеза, протекающую в условиях относительно низких температур. При этом завершается превращение гуминовых кислот в гуминовые нейтральные вещества и стремительно ускоряется гумификация. Коренным образом изменяются свойства углей - они приобретают черный цвет - и блеск, высокую твердость, образуется витринитовая группа микрокомпонентов. К концу протокатагенеза появляется свойство углей спекаться. На стадии протокатагенеза образуются плотные матовые бурые угли, затем блестящие бурые и, наконец, длиннопламенные каменные угли.

В дальнейшем процесс углефикации осуществляется под действием температуры, возрастающей от 50 до 200 °С и давления, возрастающего до 15-30 МПа. К среднему катагенезу относятся длиннопламенные, газовые - и жирные каменные угли, а к конечному этапу катагенеза - угли коксовые и отощенные спекающиеся.

*Метагенез* (начальный метаморфизм) - стадия образования тощих - неспекающихся углей, полуантрацитов и антрацитов.

Процессы образования каменных углей следует именовать термином катагенез, а их этапы - стадиями катагенеза, что адекватно выражениям стадия углефикации, стадия химической зрелости и т.п. Под влиянием высоких температур и давлений на стадии собственно метаморфизма протекают уже более глубокие изменения химических углерод-углеродных связей без заметного образования газообразных продуктов, что в конечном итоге приводит к образованию природных графитов.

### **3.2. Торфяная стадия зрелости ТГИ**

*Торфообразование* - процесс превращения остатков растений в условиях обильной влажности и сначала незначительного, а затем полного прекращения доступа воздуха. Исходным материалом при образования торфа являются мхи, кустарники, травянистые и древесные растения, развитие которых определяется преимущественно условиями питания атмосферного или грунтового. Сущность биохимических превращений состоит в разрушении неустойчивых фрагментов растений и синтезе новых, более устойчивых в данных условиях.

В торфообразовании участвуют водоросли простейшие, дрожжевые и плесени. Эффективность процесса торфообразования низка. Менее 20% массы отмершей растительности аккумулируется в виде торфа. Средняя скорость накопления торфа составляет около 1 мм в год.

Образование (диагенез) торфа происходит под воздействием микробов и химических реакций. Наиболее существенные изменения происходят при ограниченном доступе кислорода на поверхности разлагаю-

щегося материала и в непосредственной близости от нее в так называемом торфогенном слое, приблизительно до глубины 0,5 м. В этой области активно действуют аэробные бактерии, актиномицеты и низшие грибы. С увеличением глубины их сменяют анаэробные бактерии, деятельность которых затухает на глубине до 10 м. Ниже происходят только химические изменения – главным образом реакции восстановления, полимеризации и поликонденсации.

Торфяные месторождения по земному шару распределены неравномерно в соответствии с климатическими и почвенно-ботаническими зонами. Мировые запасы торфа оцениваются в 285 млрд. т. В Азии их сосредоточено около 50 %, в Европе - 3%, в Северной Америке – 11%, а остальные - 8% в других частях света. Распределение торфяных месторождений связано с географической широтой, рельефом и геоморфологическим строением местности. В Украине выявлено более 2500 месторождений торфа со средней глубиной залегания 1,4 м и запасами более 2260 млн. т. В настоящее время в Украине выработано более 45% разведанных запасов.

Вещество торфа содержит неполностью разложившиеся растительные остатки, продукты их распада в виде темного аморфного гумусового вещества и минеральную часть. Степень разложения изменяется от 1 до 7-5 %. В естественном состоянии торф содержит 85-95% воды, а в твердой части - до 50% минеральных соединений. Органическое вещество торфа содержит 48-65 % углерода, 4,7-7,3% водорода, 24,7-45,2 % кислорода, 0,2-1,2 % серы и 0,5-4,0 % азота.

Торф, образовавшийся из растений преимущественно атмосферного (олиготрофного) питания с содержанием растительных остатков не менее 95 % называется *верховым*, а из растений богатого (евтрофного) преимущественно грунтового питания с содержанием таких растительных остатков не менее 95 % - *низинным*. Торф в котором 10-90 % остатков растений одного типа, а остальная часть другого типа, а также состоящий из остатков сфагновых мхов мезотрофного типа, называется *переходным*.

Каждый тип состоит из подтипов: лесного, лесотопяного и топяного, а подтипы делятся на группы: древесную, древесно-дровяную, древесно-моховую и моховую. В настоящее время выделяют 20 видов низинного, 8 переходного и 12 верхового торфа.

В зависимости от геоботанической характеристики существенно изменяется состав торфов (табл.3.1). При переходе от верхового торфа к низинным повышается содержание азота, гуминовых кислот и фульвокислот, в то время как количество компонентов, характерных для растений (битумов, водорастворимых, легкогидролизуемых, трудногидролизуемых веществ и целлюлозы) снижается в 1,5-3,0 раза.

Таблица 3.1 - Групповой химический состав органической части разных типов торфа (% на органическое вещество, в числителе – среднее значение, в знаменателе – min, max)

Плотность сухого вещества торфа зависит от зольности, степени разложения и химического состава, возрастая с ростом зольности с 1570 до 1710 кг/м<sup>3</sup> и падая с ростом степени разложения с 1570 до 1400 кг/м<sup>3</sup> при зольности 2 %.

Компоненты	Тип торфа		
	Низинный	Переходной	Верховой
Битум	4,2	6,6	7,0
	1,2 - 12,5	2,2 - 13,7	1,2 - 17,7
Водорастворимые и легкогидролизующие	25,2	23,9	35,8
	9,2 - 45,8	6,9 - 51,5	9,0 - 63,1
Гуминовые кислоты	40,2	37,8	24,7
	18,6 - 55,5	11,7 - 52,5	4,6 - 49,9
Фульвокислоты	15,5	15,7	16,6
	5,0 - 27,9	8,6 - 33,2	10,0 - 30,4
Целлюлоза (трудногидролизующие)	2,4	3,6	7,3
	0,0 - 9,0	0,0 - 15,8	0,7 - 20,7
Лигнин (негидролизующий остаток)	12,3	11,4	7,4
	3,3 - 26,3	1,9 - 23,9	0,0 - 21,1

*Водопоглощаемость* торфа зависит в основном от анатомического строения остатков растений - торфообразователей, структуры торфа, коллоидных свойств гумуса и определяется ботаническим составом и дисперсностью, снижаясь с ростом степени разложения. Она колеблется от 75 до 2000 %, уменьшаясь от торфа верхового типа к переходному и особенно низинного типа

Торфы представляют большую ценность для энергетики и сельского хозяйства, химической и биохимической промышленности, медицины, машиностроения, строительства и ряда других отраслей.

### 3.3. Буроугольная стадия зрелости ТГИ

За торфом по степени химической зрелости следуют ТГИ, относящиеся к более высокой - буроугольной стадии зрелости. Процесс собственно углефикации протекает в анаэробных условиях и в нем не принимают участие микроорганизмы. Увеличение степени углефикации на буроугольной стадии характеризуется уменьшением общего содержания влаги, которое связано с уменьшением пористости, разрушением гидрофильных функциональных групп, особенно гидроксильных, число которых заметно сокращается на ранней стадии бурых углей. Кроме гидроксильных отще-

пляются карбоксильные, метоксильные и карбонильные группы, в результате чего растет содержание углерода. В таблице 3.2 приведены основные параметры, по которым бурые угли отличаются от торфов.

Таблица 3.2. Основные отличия торфов и бурых углей.

Показатель	Торф	Бурый уголь
Содержание влаги, %	> 75	< 75
Содержание углерода $C_{daf}$ , %	< 60	> 60
Наличие свободной целлюлозы	имеется	отсутствует
Способность разрезаться	разрезается	не разрезается

На буроугольной стадии зрелости ТГИ последние остатки лигнина - и целлюлозы переходят в гумусовые вещества, а гуминовые кислоты, конденсируясь и теряя кислотные свойства, образуют нерастворимые в щелочах витриниты. Выход летучих веществ на стадии бурых углей изменяется слабо, а летучие продукты на этой стадии в основном представлены углекислым газом, водой и некоторым количеством метана. При гелификации (витринизации) гумусовых веществ, происходят наиболее существенные изменения, уголь становится черным и глянцевым и очень похожим на каменный уголь.

Гумиты представлены бурыми углями. Их наименование дано по свойственному для них обычно бурому цвету, хотя, как сказано выше, существуют и бурые угли черного цвета. Свежедобытые бурые угли могут содержать значительное количество воды, обычно от 7-10% до 35-65% в зависимости от степени химической зрелости.

К наименее зрелым в химическом отношении (по влажности, элементному составу, содержанию гуминовых кислот) относятся *землистые* бурые угли, образовавшиеся из *лесного* торфа. *Плотные* бурые угли, образовавшиеся из *болотного* торфа, являются высшим типом гумитов буроугольной стадии. Плотные бурые угли по внешнему виду могут быть *блестящими*, *матовыми* и *полосчатыми*. Бурые угли в отличие от каменных содержат гуминовые кислоты, количество которых закономерно уменьшается от землистых углей к плотным зрелым.

К бурым углям относятся и *лигниты*. Лигниты внешне напоминают мало изменившиеся куски дерева бурого или черного цвета с волокнистым изломом.

Типичными представителями углей сапропелитовой природы буроугольной стадии зрелости являются *богхеды* (Шотландия). По внешнему виду сапропелитовые угли отличаются матовым блеском, дают раковинистый излом, поддаются шлифовке. В химическом отношении их отличает

повышенное содержание водорода, а кислорода в них значительно меньше, чем в бурых углях гумусовой природы. По сравнению с гумусовыми углями сапропелитовые бурые угли имеют небольшую влажность.

Среди горючих ископаемых липтобиолитовой природы бурого угольной стадии зрелости наиболее известны: *пирописвит* (восковый липтобиолит); *янтарь* (из смол хвойных деревьев) желтой, оранжевой и коричневой окраски; *споровые* и *кутикуловые* угли, встречающиеся в виде прослоек толщиной 5-20 мм среди гумусовых бурых углей.

#### 3.4. Каменноугольная стадия зрелости ТГИ

Углефикация каменных углей протекает аналогично процессу углефикации бурых углей - уменьшается содержание влаги и растет теплота сгорания. Процесс углефикации обуславливается повышением температуры, давлением и временем их воздействия. На более поздних стадиях зрелости каменных углей выход летучих веществ, представленных в основном продуктами разложения неароматических составляющих угля, быстро уменьшается и возрастает степень ароматизации гумусовых комплексов. На этой стадии углефикации отражательная способность растет пропорционально снижению выхода летучих веществ. С возрастанием степени углефикации вследствие потери воды, кислорода в форме  $\text{CO}_2$  и водорода в форме метана в угле увеличивается содержание углерода и соотношение его с водородом и кислородом.

Гумиты каменноугольной стадии зрелости представлены каменными углями. По внешнему виду (макроскопически) каменные угли отличаются от бурых большей твердостью, плотностью, черным цветом, меньшей влажностью, более высоким содержанием углерода и характеризуются большей или меньшей степенью блеска. В соответствии с этим различают: блестящие, полублестящие, матовые и сажистые угли. Эти оптические свойства определяются не столько их стадией зрелости, сколько петрографическим составом.

К гумитам каменноугольной стадии зрелости относится широкая гамма углей, различающихся по физическим и химическим свойствам, которые, в свою очередь, обусловлены различной степенью катагенеза.

В качестве признаков, по которым каменные угли подразделяются на более узкие классы (группы) по степени катагенетических преобразований, приняты отражательная способность витринита ( $R_0, \%$ ) и выход летучих веществ ( $V^{\text{daf}}, \%$ ), образующихся при тепловом воздействии на каменные угли без доступа воздуха. На основе последнего параметра составлен ряд углефикации (катагенетический ряд).

Наиболее высоким выходом летучих веществ характеризуются угли верхнего среднего катагенеза. Эти угли названы *длиннопламенными* (Д) и *га-*

зовыми (Г). Наименьшее их количество образуется из *тощих* углей (Т) конечного катагенеза и верха метагенеза. Между ними располагаются угли *жирные* (Ж), *коксовые* (К) и *отощенные спекающиеся* (ОС). Каменные угли марок Г, К, Ж и ОС представляют собой очень ценное сырье для производства кокса, используемого в металлургии.

К типичным сапропелитам каменноугольной стадии зрелости относят *кеннели*. Они легко загораются от спички и горят ярким коптящим пламенем. Встречаются они в виде прослоек в пластах Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. От богхедов отличаются более тусклым блеском, и черным цветом. К той же категории относятся иркутские сапропелиты.

Среди липтобиолитов каменноугольной стадии зрелости обнаружены их типы, происшедшие из растительных смол. Это ткибульский *смоляной* уголь, обнаруженный среди гумусовых каменных углей Грузии, и *рабдописсит* - среди каменных углей Дальнего Востока.

### **3.5. Антрацитовая стадия зрелости ТГИ**

Антрацитовая стадия характеризуется резким падением содержания водорода, атомного отношения Н/С, сильным увеличением отражательной способности и оптической анизотропии.

На стадии метагенеза или начального метаморфизма гумиты именуется *антрацитами*. Они отличаются от каменных углей проявлением электрической проводимости, большим содержанием углерода, значительным блеском, более высокими твердостью и плотностью и низкой химической активностью. Используются антрациты для получения термографита, в электродном производстве и для сжигания. В Донбассе были найдены сапропелитовые антрациты. От гумусовых антрацитов они отличаются полуматовым блеском и меньшей плотностью.

### **3.6. Горючие сланцы**

К *горючим сланцам* обычно относят глинистую, известковую, известково-глинистую или кремнистую породу, содержащую от 20 до 50% - органического вещества преимущественно сапропелевой природы. От углей класса гумитов горючие сланцы отличаются повышенным содержанием водорода, большим выходом летучих веществ и смолы, значительно более высокой теплотой сгорания. От сапропелитовых углей они отличаются более высокой минерализацией и другим составом минеральной - массы. Минеральная масса горючих сланцев характеризуется признаками морского происхождения, а сапропелитов - глинистая озерного происхождения. Распространены также горючие сланцы, в которых преобладают остатки животных организмов (одноклеточных водорослей).

Следует отличать горючие сланцы от углистых пород, которые представляют собой глины, аргиллиты, пески, песчаники и породы с рассеянным органическим веществом гумитового происхождения. Сланцы образовались на месте неглубоких водоемов, где происходит накопление отмерших водорослей и частично гумусового материала из высших растений. Главную роль в образовании органического вещества сланцев - керогена играли бактерии. Биохимический процесс протекал стадийно, сначала в окислительной, а затем восстановительной среде.

### 3.7. Основные месторождения и бассейны ТГИ

Украина имеет значительное количество твердого топлива, прогнозные запасы которого составляют около 120 млрд. т, в том числе разведанные – около 50 млрд. т. С 1990 по 1997 годы добыча угля снизилась почти на 100 млн. т в год, со 164 до 65 млн. т в год. На начало 1999 года производственные мощности по добыче угля составляли 130 млн. т в год, однако реальный потенциал отрасли составляет около 100 млн. т в год.

В структуре балансовых запасов представлены все марки от бурых до высокометаморфизованных антрацитов. Удельный вес марок углей составляет (%): бурые (Б) - 6,6 ; длиннопламенные (Д) - 22,4 ; газовые (Г) - 36,1; газово-жирные (ГЖ) - 4,1; жирные (Ж) - 4,7; коксовые (К) - 3,1; отощенные-спекающиеся (ОС) - 3,3; тощие (Т) - 8,4; антрациты (А) - 11,3.

На территории Украины разведаны также низкосернистые соленые угли (10 млрд. т в Западном Донбассе и 2 млрд. т в Северном Донбассе) и высокосернистые бурые (Ново-Дмитровское месторождение), которые не добываются.

Основные запасы углей разведаны в Донецком, Львовско-Волинском и Днепровском буроугольном бассейнах.

*Донецкий бассейн* расположен на территории Украины и России (Ростовская область). В бассейне залегают угли от бурых и длиннопламенных на западе до антрацитов на востоке. Мощность угольных пластов изменяется от 0,4 до 2,5 м. Зольность углей колеблется от 7 до 15 %, в редких случаях встречаются угольные пласты с зольностью менее 7 %. Преобладают угли среднесернистые ( $S_t^d = 1,5-2,5 \%$ ) и повышенной сернистости ( $S_t^d = 2,5-3,5 \%$ ).

Использование углей Донецкого бассейна обусловлено марочным составом и качеством. В эксплуатации находятся около 250 шахт, 90 обогатительных фабрик и 50 сортировок. Угли марок Г, Ж, К, ОС и Т используются в коксохимической промышленности, высококачественные антрациты используются в абразивной и радиоэлектронной промышленности, отсева антрацита, газовые и длиннопламенные угли используются как топливо на электростанциях.

Балансовые запасы углей в Донбассе по состоянию на 1 января 1998 года составляли 53,6 млрд. т (97,6 % запасов Украины), из которых 31,5 % - коксующиеся и 15,5 % антрациты. Средняя глубина добычи угля 665 м. На балансе действующих шахт находится около 3 млрд.т энергетического угля, разведано 24 резервных участка с запасами энергетических углей 4,6 млрд.т для строительства новых шахт мощностью более 91 млн.т в год. С учетом прогнозных данных в Донбассе возможна подготовка еще 100 новых полей с суммарной мощностью до 200 млн.т угля в год. В структуре запасов представлены все марки каменных углей и антрациты. Запасы коксующихся углей составляют около 30 %. Среди углей Донбасса преобладают высокосернистые угли с высоким содержанием минеральных примесей, что снижает их энергетическую и технологическую ценность.

*Львовско-Волынский бассейн.* Мощности пластов 0,6-1,5 м. Залегание пологое. Угли представлены прослоями гумитов и сапропелитов. В эксплуатации находится свыше 20 шахт. Угли Львовско-Волынского бассейна относят к маркам Д, Г, ГЖ, Ж и К. Их зольность колеблется от 12 до 35 %, теплота сгорания 23,1-29,2 МДж/кг. Балансовые запасы угля в Львовско-Волынском бассейне составляют около 1 млрд.т, общие геологические запасы превышают 2,1 млрд.т. Балансовые запасы действующих - шахт - 260 млн.т, промышленные - около 170 млн.т, что обеспечивает при настоящем уровне добычи угля 20 лет существования шахт с глубиной добычи 350-500 м. Подготовлена геологическая документация на строительство 3 шахт мощностью около 4 млн.т угля в год, ведутся геологоразведочные работы в новом Юго-Западном районе для строительства 7 шахт с производительностью 9 млн. т угля в год.

Геологоразведочными работами и в процессе эксплуатации месторождений установлено, что в Львовско-Волынском бассейне широко распространены сапропелитовые угли. Чаше сапропелитами представлены верхние или нижние пачки пластов, реже наблюдаются они среди гумусового угля и вмещающих пород. Мощность сапропелитов колеблется от 0,5 до 1,0 м, достигая в отдельных пунктах 1,5 и даже 2,65 м. Размер запасов сапропелитов значительно меньше, чем запасы гумусовых углей, однако они достаточно велики, чтобы рассматривать вопрос об их селективной выемке и использовании в качестве сырья для получения - искусственного жидкого топлива и химических продуктов.

Относительно метаморфизма сапропелитов существует общее мнение, что степень углефикации их такая же, как и у гумусового угля, с которым они залегают.

В Львовско-Волынском бассейне разведаны гумусовые угли марок от Д до К. В связи с тем, что сапропелиты распространены на всей площади бассейна, вполне возможно, что, как и среди гумусового угля, среди н-

их имеют угли разной степени углефикации, однако закономерности изменения микрокомпонентов сапропелитов с метаморфизмом, установленные для Донбасса, у сапропелитов Львовско-Волинского бассейна выражены слабо.

*Днепровский бурогольный бассейн* объединяет 27 месторождений на территории 5 центральных областей Украины, которые имеют промышленное значение. Глубина залегания угольных пластов от 10 до 150 м, уголь мягкий бурый (Б1) гумитовый и гумито-липтобиолитовый со следующей характеристикой:

влажность рабочего топлива ( $W^r$ )	55- 58 % ,
влажность аналитической пробы ( $W^a$ )	10- 14 % ,
зольность сухого топлива ( $A^d$ )	15- 25 % ,
общее содержание серы в сухом топливе ( $S^d$ )	2,5- 4,0 % ,
содержание углерода в сухом беззольном топливе ( $C^{daf}$ )	66- 70 % ,
содержание водорода в сухом беззольном топливе ( $H^{daf}$ )	5,8- 6,3 % ,
содержание азота в сухом беззольном топливе ( $N^{daf}$ )	0,8- 0,9 % ,
содержание кислорода в сухом беззольном топливе ( $O^{daf}$ )	18,5- 22,5 % ,
выход летучих из сухого беззольного топлива ( $V^{daf}$ )	58- 61 % ,
низшая теплота сгорания рабочего топлива ( $Q^h$ )	7,5-8,0 МДж/кг ,
выход безводного экстракта из сухого топлива ( $B^d$ )	2- 18 % ,
выход первичных смол из сухого топлива ( $T^d$ )	5- 25 % .

Балансовые запасы – 2,24 млрд. т, в том числе для открытых работ - более 500 млн. т. Подготовлено к эксплуатации 8 месторождений суммарной мощностью 115 млн. т, из них 4 для открытой разработки.

В пределах Днепровско-Донецкой впадины известны Сула-Удайское в Полтавской области и Ново-Дмитровское в Харьковской области месторождения бурых углей с общими балансовыми запасами около 900 млн.т, из которых 570 млн.т пригодны для открытой разработки. По своим характеристикам уголь этих месторождений аналогичен углям Днепровского бурогольного бассейна. Угольные пласты мощностью 3-4 м залегают на глубине 15-100 м.

Таким образом, имеющиеся в Украине запасы углей достаточны для обеспечения её потребностей (100-200 млн. т в год) приблизительно на 500 лет, а при внедрении ресурсосберегающих технологий и комплексной переработки твердого топлива - еще на более значительный срок. В связи с отсутствием достаточных запасов нефти и природного газа долгие годы основным источником энергии и химического сырья для Украины будут твердые горючие ископаемые.

## Лекция № 4

### ТЕХНИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ТГИ

Для первичной характеристики ТГИ, с целью определения их качества как товарного продукта, необходимы данные исследований различными методами. Свойства ТГИ можно подразделить на несколько групп:

- техническая характеристика (технический анализ);
- элементный состав;
- физические свойства.

При добыче и использовании ТГИ в народном хозяйстве их качество определяется следующими *техническими характеристиками*: содержанием влаги, содержанием минеральных примесей и общей серы, выходом летучих веществ.

#### 4.1. Содержание влаги

Содержание влаги в ТГИ связано как с генетическими факторами торфо- и углеобразования и условиями залегания ископаемых углей в недрах, так и со способами их добычи, хранения и переработки.

Вся влага, содержащаяся в ТГИ, находящихся в естественных условиях залегания называется *естественной* ( $W_{ест}$ ). Влага, содержащаяся в добытых углях, названа *общей влагой* ( $W_i$ ) или *общей рабочей влагой*  $W_t^r$ .

При хранении угля на открытом воздухе часть влаги теряется за счет испарения. Выделившаяся при этом влага называется *внешней* ( $W_{ex}$ ), а оставшаяся в угле – *гигроскопической* ( $W_h$ ).

Внутренняя или гигроскопическая влага называется также влагой адсорбционной, лабораторной или *влажностью аналитической пробы* ( $W^a$ ). *Аналитической* называется проба угля, отобранная и подготовленная для анализа в соответствии с требованиями стандартов с размером зерен менее 0,2 мм.

Ископаемые угли, из которых удалена внешняя влага называют *воздушно-сухими*, а если удалена и внутренняя влага, то уголь называют *абсолютно сухим*.

Содержание внешней влаги определяется по потере массы навески при сушке угля при комнатной температуре и нагреве в сушильном шкафу до температуры не более 40 °С для бурых и не более 50 °С для каменных углей. Крупность зерен не должна превышать 20 мм, а масса пробы должна быть не менее 500 г. Противень для сушки ставится в вытяжной шкаф, в помещении с вентиляцией, или сушильный шкаф. Время от времени пробу перемешивают и

взвешивают до тех пор, пока расхождение между двумя взвешиваниями в течение двух часов будет не более 0,3 % первоначальной навески для бурых углей и 0,1 % для каменных. Длительность сушки не должна превышать 8 часов и только для бурых углей с общей влажностью более 30 % оно может быть продлено.

Для ускоренного определения внешней влаги можно сушить пробу в сушильном шкафу в атмосфере азота при температуре 80 °С.

Содержание внешней влаги (%):

$$W_{ex} = \frac{G_1}{G} \cdot 100$$

где  $G_1$  – потеря массы при сушке пробы, г;  $G$  – масса исходной пробы, г.

Содержание гигроскопической влаги (влаги воздушно-сухого угля) определяется в лабораторной пробе массой не менее 500 г, крупностью до 3 мм путем ее сушки при 105 – 110 °С. Каменные угли сушат 60, бурые – 60 и антрациты – 120 мин. Контрольная сушка производится в течение 30 мин до расхождения не более 0,1 %.

Аналитическую пробу перемешивают и с разной глубины из двух – трех мест отбирают в предварительно взвешенные стаканчики навески угля  $1 \pm 0,1$  г с точностью до 0,002 г. Навески помещают в предварительно нагретый до 105–110 °С сушильный шкаф и сушат бурые угли в течение 60 мин, каменные угли и антрацит – 30 мин. Контрольные просушивания, продолжительностью по 10 мин, проводят до тех пор, пока разность в двух последующих взвешиваниях будет менее 0,001 г или до увеличения массы.

Ускоренный метод определения массовой доли влаги основан на высушивании угля при температуре  $140 \pm 5$  °С. Для определения влаги аналитической пробы время сушки для каменных углей, антрацитов и продуктов мокрого обогащения составляет 5 мин, бурых углей – 20 мин.

Взаимосвязь между природой, степенью метаморфизма и составом угля и содержанием влаги наблюдается только в аналитической пробе.

Содержание влаги в ТГИ ( $W^a$ ) в зависимости от вида происхождения и степени углефикации составляет:

- в торфах – до 30 – 45 %;
- бурых углях: гумиты – от 5 до 25 %,  
липтобиолиты – 5 – 8 %,  
сапропелиты – 4 – 8 %;
- каменных углях:  
Донецкие угли марок Д – до 9 %,  
Г – до 5 %,

- Ж – до 3,5 %,
- К – до 2,5 %,
- ОС – до 1,5 %,
- Т – до 1,0 %,
- А – до 4,0 %;
- липтобиолитах – 1,5 – 3 %,
- сапропелитах - до 2,5 %,
- горючих сланцах – 4 - 5 %.

В одном и том же угле наибольшей влажностью обладает витринит, наименьшей – фюзинит, лейптинит занимает промежуточное, близкое к фюзиниту, положение.

Количество влаги в углях (общей, рабочей, внешней и аналитической) имеет большое практическое значение, способствуя или препятствуя окислению и самонагреванию, ухудшая сыпучесть и вызывая смерзаемость углей, снижая энергетический КПД использования угля.

Содержание гигроскопической влаги в угле позволяет судить о количестве полярных фрагментов. При превращении торфа в бурые и каменные угли содержание карбоксильных и гидроксильных групп в них уменьшается, что ведет к уменьшению сродства углей к воде.

#### 4.2. Содержание минеральных примесей

Сложность состава минеральной части ТГИ, а так же разнообразие форм их связи с органической массой вызывает большие трудности аналитического определения минеральных компонентов в неизменном состоянии, в связи с чем о содержании минеральных веществ в угле (М) приходится судить косвенно по количеству золы, остающейся после сжигания навески угля при свободном доступе кислорода воздуха. Золой, следовательно, называют твердый продукт полного окисления и термохимических превращений минеральной и органо-минеральной части ТГИ.

Зольность угля определяется сжиганием в стандартных условиях навески в муфельной печи при температуре 800-830 °С. Навеска  $1 \pm 0,1$  г угля отбирается из аналитической пробы во взвешенные лодочки и взвешивается с точностью до 0,2 мг.

Зольность аналитической пробы испытуемого угля (в %) вычисляют по формуле:

$$A^a = \frac{(m_3 - m_1)}{(m_2 - m_1)} \cdot 100$$

где  $m_1$  – масса прокаленной лодочки, г;  $m_2$  – масса лодочки с топливом, г;  $m_3$  – масса лодочки с золой, г.

Зольность аналитической пробы на сухую ( $A^d$ ) и рабочую ( $A^r$ ) массу в % пересчитывают по формулам:

$$A^d = \frac{100A^a}{100 - W^a}, \quad A^r = \frac{A^a(100 - W^r)}{100 - W^a}$$

где  $W^a$  и  $W^r$  – соответственно массовая доля влаги в аналитической пробе и рабочей влаги в испытываемой пробе, %.

Так как при озолении твердых горючих ископаемых происходит изменение химического состава минеральной части, вследствие ее разложения и окисления, то зольность угля отличается от содержания минеральной части угля. Поэтому часто необходимо определять кроме зольности и непосредственное содержание в них минеральных компонентов. Для этого пробы угля обрабатываются разбавленной соляной, а затем плавиковой кислотой, в которых растворяется значительная часть минеральных компонентов, содержащихся в ТГИ. Испытания проводят по международному стандарту ИСО 602-74. Разница между зольностью угля и массовой долей минеральных веществ ( $M^d$ ) в высокзолном угле может достигать 5 %.

По происхождению минеральные компоненты принято подразделять на *внутренние*, образовавшиеся из минеральной части исходных растительных материалов, и *внешние*, состоящие из минеральных частичек, принесенных в торф или уголь извне.

Отсутствует явно выраженная зависимость между общей зольностью и природой и степенью углефикации ТГИ. Зольность  $A^d$  практически для всех видов ТГИ колеблется от 0,5 до 40 %, для горючих сланцев от 40 до 70-80 %. В одном и том же пласте наибольшей зольностью обладает фюзинит, наименьшей – витринит, а лейптинит занимает промежуточное положение.

### 4.3. Содержание сернистых соединений

Сера в виде различных соединений в больших или меньших количествах содержится во всех ТГИ независимо от их природы и степени метаморфизма.

При сжигании угля выделяются сернистые соединения, которые корродируют оборудование, а также вредно действуют на окружающую среду. Сера кокса ухудшает его качество как металлургического топлива, поскольку в домне она переходит в чугун, придавая ему хрупкость и понижая качество получаемой из него стали, так как сообщает ей красноломкость.

В торфах содержание общей серы колеблется от 0,5 до 2,5 %, бурые украинские угли содержат от 3 до 7 % серы, подмосковные бурые гумусовые угли - 1,5 - 7,9 %. В углях Донбасса содержание серы изменяется от 0,5 до 9,3 %, а в антрацитах от 0,6 до 6,3 %. С учетом технологической переработки для каменных углей Донбасса принято деление на 4 группы по сернистости (табл. 4.1).

Таблица 4.1. - Сернистость каменных углей Донбасса

Номер группы	Наименование групп	$S_t^d$ , %
1	малосернистые	От 0,5 до 1,5
2	среднесернистые	От 1,6 до 2,5
3	сернистые	От 2,6 до 4,0
4	высокосернистые	Более 4,0

Для разработки методов обессеривания углей важно знать не только общее содержание серы в нем, но и содержание различных сернистых соединений. В твердом топливе различают серу *органическую*  $S_0$ , входящую в состав органической массы топлива, серу *сульфидную*  $S_c$  и *пиритную* (бисульфидную)  $S_p$ , входящие в сульфиды и бисульфиды металлов, *сульфатную* находящуюся в виде сульфатов металлов, и элементную  $S_{el}$ , присутствующую в угле в свободном состоянии. Сумма указанных разновидностей серы составляет общую серу  $S_t$ .

Показатель технического анализа - общая сера угля ( $S_t$ , %) - указывает на суммарное содержание серы во всех соединениях, пересчитанное условно на элементную серу (%) по отношению к анализируемому углю. Содержание общей серы определяют стандартным методом Эшка: навеску ТГИ сжигают при  $800 \pm 25^\circ\text{C}$  в присутствии смеси Эшка ( $\text{MgO} + \text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Сернистые соединения претерпевают превращения и вся сера переводится в высший оксид с образованием в вод-  $\text{SO}_4^{2-}$  ной среде иона, который количественно определяют путем оса- ждения хлористым барием с последующим прокаливанием в муфельной печи и взвешиванием осадка.

Содержание сульфатной серы (например,  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ) незначительно: 0,1-0,2% (считая на уголь) или 10-15% от общей серы. Пиритная сера входит в состав пирита  $\text{FeS}_2$ . В донецких углях содержание элементной серы не превышает 0,15%.

Органическая сера углей является наименее изученной, для неё пока отсутствует аналитический метод прямого определения и выделения в форме тех или иных органических сернистых соединений. Поэтому количество органической серы  $S_0$  в углях определяется по разности (в процентах) между общей и минеральной серой. Определение органической серы

относится не к техническому, а к элементному анализу углей. Высокое содержание органической серы (порядка 10%) наблюдается в индийских, югославских и иркутских углях. Как правило, угли с большим содержанием органической серы относятся к хорошо спекающимся.

В характере изменения содержания общей, пиритной и органической серы имеется определенная зависимость. В малосернистых углях органическая сера превышает содержание серы в других формах. В высокосернистых углях чаще всего превалирует содержание пиритной серы.

#### 4.4. Выход летучих веществ из ТГИ

Важнейшей особенностью ТГИ является способность претерпевать термохимические превращения при нагреве без доступа воздуха, степень и глубина которых зависят при равных условиях от природы, состава, структуры и свойств данного вида ТГИ.

Выход летучих веществ является показателем структурных особенностей составных частей ископаемых углей, поскольку характеризует количество термически нестабильных, отщепляющихся при данной температуре атомных группировок. Определение выхода летучих веществ ( $V$ , %) необходимо для оценки практической ценности разных видов углей.

Этот показатель важен для оценки свойств энергетических углей, как характеристика реакционной способности и воспламеняемости топлива, а также для коксующихся углей, так как он определяет выход кокса и химических продуктов коксования.

Под летучими веществами ТГИ понимают сложную смесь всех газов и парообразных продуктов, образующихся и выделяющихся при нагревании ТГИ без доступа воздуха до определенной температуры. Стандартом предусмотрен нагрев навески угля (1 г) в фарфоровом тигле с крышкой в течение 7 мин. в предварительно разогретой до  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  муфельной или тигельной печи. Выход летучих веществ из аналитической пробы ( $V^a$ , %) определяется по разности между массой исходной навески угля и массой твердого нелетучего остатка с учетом содержания в нем влаги:

$$V^a = \frac{100 \cdot G_1}{G - W^a}$$

где  $G$  - масса топлива, г;  $G_1$  - потеря массы топлива при нагревании, г;  $W^a$  - массовая доля влаги в аналитической пробе, %.

Выход летучих веществ на сухое беззольное топливо ( $V^{daf}$ , %) вычисляют по формуле:

$$V^{daf} = \frac{100 \cdot V^a}{100 - W^a - A^a}$$

Выход летучих веществ зависит от вида горючего исходного материала и степени углефикации. Выход летучих веществ из торфа составляет 65-75 % на сухую беззольную массу, из бурых гумусовых углей 45-65 %, сапропелитовых – 65-85 %, липтобиолитовых – 65-80 % независимо от степени углефикации.

Величина выхода  $V^{daf}$  используется для подразделения каменных углей на стадии химической зрелости, соответствующие разным маркам углей. Для них установлены следующие пределы изменения  $V^{daf}$ : длиннопламенные - >42%; газовые - 44-35%; жирные - 35-27%; коксовые - 27-22%; отощенные спекающиеся - 18-12%; тощие – до 9%; антрациты - 9-2%.

Из петрографических микрокомпонентов каменных углей наибольший выход летучих веществ имеет лейптинит (35–75%), а наименьший - инертинит (9-25%). Витринит занимает промежуточное положение (10-45%).

Макрокомпоненты каменных углей имеют  $V^{daf}$  соответственно их микрокомпонентному составу. Выход летучих веществ уменьшается в ряду витрен- кларен –дюрен-фюзен.

Наряду с выходом летучих веществ большое значение имеют количество и характеристика *нелетучего остатка*. Твердые нелетучие остатки, образующиеся из разных ТГИ, характеризуются по внешнему виду по следующей классификации: порошкообразный, неспекшийся, слипшийся, слабоспекшийся, спекшийся, сплавленный, неvspученный, вспученный, сильно вспученный.

Свойства твердых нелетучих остатков (NV), образующихся при определении выхода летучих веществ из ТГИ тигельным методом, зависят от природы и степени метаморфизма. Из торфа, бурых углей и антрацитов образуются неспекшиеся, порошкообразные твердые нелетучие остатки. Из каменных углей неспекшиеся твердые остатки дают тощие, а также некоторые длиннопламенные угли. Каменные угли остальных марок (гумиты Г, Ж, К, ОС и некоторые Д) образуют корольки, обладающие разными свойствами по спекаемости, сплавленности и вспученности. Сапропелитовые и липтобиолитовые угли, особенно на каменноугольной стадии, как и малозольные горючие сланцы (ГС), образуют неvspученный, спекшийся тигельный кокс.

## Лекция № 5

# ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТГИ

### 5.1. Элементный состав ТГИ

Данные об элементном составе ТГИ необходимы для составления материальных балансов их переработки, а также определения теплоты сгорания в случае использования в качестве топлива. По данным элементного состава определяют место ТГИ в классификациях и направления их использования в народном хозяйстве.

*Элементным анализом* называется определение химического (элементного) состава горючих ископаемых. При элементном анализе ТГИ определяют  $C$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $N$  и  $S_{орг}$ , а также иногда фосфор и некоторые другие элементы, которые участвуют в построении сложных органических веществ, а не находятся в ТГИ в свободном состоянии.

По содержанию углерода судят об энергетической ценности угля. Водород является вторым по значимости после углерода элементом органической массы. Он входит в состав различных органических соединений и в кристаллическую воду некоторых минералов неорганической части угля. Азот и кислород являются балластными составляющими углей, используемых как для энергетических целей, так и для термической переработки. Каждый из перечисленных элементов определяют экспериментально специальными методами в аналитической пробе ( $\mathcal{E}^a$ ). При необходимости производят пересчет для определения числовых величин показателей на сухую  $\mathcal{E}^d$ , сухую беззольную  $\mathcal{E}^{daf}$ , а также органическую массу  $\mathcal{E}^o$  по следующим формулам:

$$\mathcal{E}^d = \mathcal{E}^a \cdot \frac{100}{100 - W^a} \quad ; \quad \mathcal{E}^{daf} = \mathcal{E}^a \cdot \frac{100}{\left[100 - (W^a + A^a)\right]}$$

$$\mathcal{E}^o = \mathcal{E}^a \cdot \frac{100}{\left[100 - (W^a + A^a + 0,625 \cdot S_p^a + CO_{2капр\delta})\right]}$$

В связи с тем, что углерод и водород содержатся в минеральных примесях, необходимо пересчитать показатели их содержания на органическую массу по эмпирическим формулам.

Сера органическая  $S_o^a$  определяется как разность между общим содержанием сернистых соединений  $S_t^a$  и суммой сульфатной и пиритной серы:

$$S_o^a = S_t^a - (S_{SO_4}^a + S_p^a), \%$$

Содержание кислорода в органической массе определяют либо прямым аналитическим методом или по разности:

$$O_d^a = 100 - (W^a + A^a + S_t^a + C^a + H^a + N^a), \%$$

С элементным составом ТГИ тесно связано понятие *органическая масса*. Под ней подразумевают сложную смесь индивидуальных органических высокомолекулярных соединений, лишенную минеральных примесей. Органическая масса ТГИ в количественном отношении является суммой элементов С, Н, О, N и S<sub>о</sub>.

Общее содержание фосфора в углях невелико: в Донбассе от 0,007 до 0,062 %, в Кузбассе - до 0,12 - 0,17 %. Фосфор придает металлу хладноломкость - повышенную хрупкость при комнатной и более низких температурах.

ТГИ разной природы и степени углефикации значительно отличаются между собой по элементному составу. В ряду гумитов с повышением степени углефикации наиболее резко изменяется содержание кислорода от 30-40% в торфах до 1% в антрацитах, т. е. в 30-40 раз; в 2-5 раза уменьшается содержание водорода (6,5-1,3 %), а содержание углерода увеличивается почти в 2 раза - от 53-62 до 98%. Следовательно, процесс углефикации (метаморфизма) гумитов проявляется в таких превращениях их органической массы, в результате которых происходит преимущественно удаление кислород- и водородсодержащих фрагментов и относительное повышение за счет этого углеродсодержащих структурных фрагментов.

В ряду сапропелитов от торфяной стадии к более зрелым наблюдается увеличение содержания углерода (50-82%) и уменьшение количества кислорода (25-7%). Закономерного изменения содержания водорода для сапропелитов разной степени углефикации не наблюдается (6-10%). Содержание водорода в сапропелитах всегда в 1,5-2 раза больше, чем в гумитах, что является характерным признаком сапропелитового происхождения угля.

Липтобиолиты содержат больше водорода, чем гумиты, и мало отличаются от сапропелитов.

Содержание азота с ростом степени углефикации гумитов снижается с 1,8 до 0,1% в углях Донбасса, однако, это правило не распространяется

на каменные угли Кузбасса, содержание азота в которых колеблется от 1,34 до 3,02 %. В сапропелитах содержание азота колеблется от 0,5 до 6 %.

Петрографические ингредиенты также отличаются по элементному составу. В одном и том же угле наибольшее количество углерода содержится в фюзините, а в витрините и лейптините его содержание практически одинаково. С повышением степени углефикации содержание углерода более резко повышается в витрините, а менее - в фюзините. С увеличением степени углефикации содержание углерода в витрините и фюзините сближается, но даже в антрацитах не совпадает.

Наибольшее количество водорода в одном и том же угле содержится в лейптините, а наименьшее - фюзините, наибольшее количество кислорода содержит витринит, а наименьшее - фюзинит.

Угли содержащие большее количество кислорода и меньше водорода, дающие меньший выход экстракта в органических растворителях и хуже спекающиеся, называются *менее восстановленными*. И, наоборот, угли содержащие больше водорода и меньше кислорода, дающие больше экстракта и лучше спекающиеся, названы *более восстановленными*.

В зависимости от *степени восстановленности* угли Донбасса подразделяются на четыре генетических типа: *маловосстановленные, промежуточные, восстановленные и весьма восстановленные*. Восстановленные угли по сравнению с менее восстановленными характеризуются: меньшей отражательной способностью и аналитической (гигроскопической) влагой; большим выходом летучих веществ и содержанием углерода и водорода; меньшим содержанием кислорода; повышенной теплотой сгорания и меньшей плотностью. Это отличие прослеживается во всем катагенетическом ряду донецких углей - от длиннопламенных до антрацитов.

В ТГИ наряду с упомянутыми выше элементами содержится большое количество редких, рассеянных и радиоактивных элементов: германий, вольфрам, галлий, бериллий, ниобий, молибден, лантан, цинк, свинец и др. Германий и вольфрам входят в состав органической части, а цинк и свинец сосредоточены в минеральной массе. Наименьшим содержанием германия характеризуются угли более высокой зрелости. При коксовании углей лишь 10 % германия переходит в летучие продукты. Из золы углей после их сжигания можно выделять германий.

## **5.2. Физические свойства ТГИ**

Под физическими свойствами твердых тел понимается их специфическое поведение при воздействии определенных сил и полей. Существует три основных способа воздействия на твердые тела, к которым относится уголь как горная порода, соответствующие трем основным видам

энергии, – механические, термические и электромагнитные. Соответственно выделяют три основных группы физических свойств.

К механическим относятся свойства, связывающие механические напряжения и деформации, которые в соответствии с результатами широких исследований механических и реологических свойств твердых тел, выполненных школой академика П.А. Ребиндера, можно подразделить на упругие, прочностные, реологические и технологические. Кроме того при воздействии на твердые тела жидкостей или газов выявляются их гидравлические и газодинамические свойства.

К термическим относятся свойства, проявляющиеся в углях под воздействием тепловых полей, а к электромагнитным – свойства, проявляющиеся при воздействии на уголь электрических, магнитных полей и электромагнитных колебаний. К электромагнитным свойствам условно можно отнести радиационные, проявляющиеся при воздействии на уголь потоков микрочастиц или электромагнитных волн значительной жесткости (рентгеновские, гамма - лучи).

Физические свойства углей обусловлены их химическим составом, структурой и надмолекулярной организацией. Изучение физических свойств ТГИ имеет не только научное, но и прикладное значение. С учетом физических свойств ТГИ производятся расчеты технологических процессов их переработки.

### 5.2.1. Плотность ТГИ

Плотность - величина, определяемая как отношение массы вещества к занимаемому им объему. В ТГИ различают *кажущуюся* и *действительную (истинную)* плотности.

*Кажущейся плотностью* называется плотность куска ТГИ с присутствующей ему влажностью, минеральными примесями и воздухом, находящимся в его порах.

*Действительной плотностью* называется плотность вещества ТГИ, освобожденного от воздуха и несвязанной воды, но содержащего его минеральные примеси.

*Плотностью органической массы* ТГИ называют плотность вещества ТГИ, поправленную на содержание в нём влаги, воздуха и минеральных примесей. Плотность органической массы ТГИ  $\rho^o$  (кг/м<sup>3</sup>) может быть подсчитана из выражения:

$$\rho^o = \frac{(100 - M)\rho \cdot \rho^M}{100 \cdot \rho^M - M \cdot \rho}$$

где  $M$  – содержание минеральных примесей, %;  $\rho$  - действитель-

ная плотность ТГИ с минеральными примесями, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho''$  – плотность минеральных примесей, кг/м<sup>3</sup>.

Плотность углей закономерно изменяется с метаморфизмом. Плотность сухого беззольного угля зависит от элементного состава и структуры органического вещества. Установлено наличие минимума на экстремальной кривой зависимости плотностей угля от выхода летучих веществ (или содержания углерода) для образцов, содержащих 85- 86 % углерода.

Действительная плотность каменных углей и антрацитов приведена в таблице 5.1.

Таблица 5.1 - Действительная плотность углей и антрацитов

Марка угля	Плотность $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Выход летучих веществ, мас. %
Длиннопламенный	1,253 – 1,478	39 - 46
Газовый	1,264 – 1,483	33 – 39
Жирный	1,244 – 1,417	28 – 23
Коксующийся	1,254 – 1,590	18 – 28
Отощенный спекающийся	1,242 – 1,532	9 – 18
Тощий	1,336 – 1,505	9 – 15
Антрацит	1,307 – 1,766	1,5 – 9

*Насыпная плотность* углей  $\rho_n$  – это масса единицы объема ТГИ в его естественном сыпучем виде при погрузке в различные емкости. Она зависит от гранулометрического состава, формы кусков или частиц, их укладки, влажности и является переменной величиной. Наиболее существенное влияние на насыпную плотность оказывает влажность. С увеличением влажности угля до гигроскопической его насыпная плотность растет незначительно, поскольку одновременно со смачиванием происходит набухание частиц, а коэффициент внутреннего трения частиц угля почти не изменяется. При дальнейшем повышении влажности угля насыпная плотность уменьшается вследствие появления на поверхности частиц влаги, как бы раздвигающей частицы угля и насыпная плотность достигает минимума, при которой наблюдается наименьшая подвижность (сыпучесть) частиц и связанное с этим зависание угля в бункерах, течках, на откосах. Последующее увеличение влажности вызывает быстрый рост  $\rho_n$  в основном вследствие уменьшения коэффициента внутреннего трения частиц, обусловленного появлением значительных прослоек влаги на их поверхности. Наибольшее значение  $\rho_n$  характерно для угля с влажностью 0,5 - 2 %, а минимальные 6 – 10 %.

## 5.2.2. Тепловые свойства

К показателям, характеризующим теплофизические свойства твердых тел, относятся теплопроводность, теплоемкость, термическое расширение. Основные термические коэффициенты – теплопроводности, температуропроводности и теплоемкости – связаны между собой уравнением:

$$a = \frac{\lambda}{c \cdot \rho}$$

где  $a$  - коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$ - коэффициент теплопроводности, Дж/(с·К·м);  $c$  - удельная теплоемкость материала, Дж/(кг·К);  $\rho$  - плотность материала, кг/м<sup>3</sup>.

Установлено, что с ростом химической зрелости от углей марки Д до антрацитов происходит увеличение коэффициентов  $a$ ,  $\lambda$  и снижение удельной теплоемкости  $c$ .

На абсолютные величины термических коэффициентов значительное влияние оказывает влага. Так как удельная теплоемкость воды в три раза, а коэффициент теплопроводности в 25 раз больше, чем воздуха, то коэффициент тепло- и температуропроводности возрастают с увеличением влаги в углях.

На термические коэффициенты углей оказывает влияние и их насыпная плотность. С ростом насыпной плотности теплопроводность углей возрастает, а температуропроводность - уменьшается.

Важнейшей тепловой характеристикой углей является *теплота сгорания*  $Q$ , Дж/кг. Определение теплоты сгорания производится замером количества тепла, выделяемого единицей массы угля при полном сгорании его в калориметрической бомбе в среде сжатого кислорода в установленных стандартом условиях. Полученная при этом величина включает тепло, выделяющееся за счет образования и растворения в воде азотной и серной кислот, а также испарения воды, выделившейся и образованной из угля во время сгорания. Это тепло в практических условиях не используется.

Соответствующими пересчетами величины  $Q$  по бомбе, получают значения *высшей теплоты сгорания*  $Q_s$ , с исключением тепла, полученного за счет кислотообразования, и *низшей теплоты сгорания*  $Q_i$ , с дополнительным исключением тепла, полученного за счет испарения влаги.

Высшая теплота сгорания, пересчитанная на  $daf$  ( $Q_s^{daf}$ ), характеризует природный тип угля, степень его углефикации, вещественный состав.

Низшая теплота сгорания  $Q_i^r$  рабочей массы угля выражает количе-

ство тепла, которое с учетом балласта (влаги и золы) может быть практически реализовано при сжигании:

$$Q_i^r = Q_s^r - 24,62 \cdot (W_t^r + 8,94 \cdot H^r), \text{ кДж/кг}$$

где  $Q_s^r$  - высшая теплота сгорания рабочей массы;  $W_t^r$  - массовая доля общей влаги;  $H^r$  - содержание водорода, в пересчете на рабочее состояние угля.

Для сравнения теплового эффекта от сжигания разных видов ТГИ и углей различного качества используется понятие *условного топлива*. За *условное* принимается топливо с низшей теплотой сгорания 29,3 Мдж/кг (7000 ккал/кг). Пересчет натурального топлива на условное производится умножением его массы на калорийный эквивалент  $\mathcal{E}_k$  - отношение низшей теплоты сгорания данного ТГИ к низшей теплоте сгорания условного топлива.

Теплота сгорания ТГИ зависит от их элементного состава. Простые вещества из таких элементов как углерод, водород и сера являются *горючими*, а из кислорода и азота - *негорючими*. Чем больше содержание кислорода в органической массе топлива, тем больше атомов горючих элементов не взаимодействуют с кислородом воздуха и тем меньше теплота сгорания топлива.

Установлены следующие закономерности изменения  $Q$  различных ТГИ. Для гумитов теплота сгорания увеличивается с повышением степени их химической зрелости от торфов до каменных углей. Средняя теплота сгорания донецких углей разных марок составляет: Д - 32029 кДж/кг; Г - 34690; Ж - 35379; ОС - 36000; Т - 34331; А - 33913 кДж/кг.

Повышение теплоты сгорания при переходе от углей марки Д до углей марки К более высокой степени зрелости объясняется резким уменьшением содержания в них кислорода. При переходе от коксовых углей с тощим и антрацитам, хотя и повышается содержание углерода, но одновременно снижается содержание водорода, теплота сгорания которого значительно выше, чем углерода. В отношении других классов ТГИ можно отметить, что  $Q$  сапропелитов и липтобиолитов значительно выше, чем у гумитов. Это обусловлено более высоким, чем у гумитов, содержанием водорода в ТГИ этих классов.

### 5.2.3. Электрические свойства ТГИ

По электрической проводимости ТГИ можно отнести к полупроводникам. С возрастанием степени химической зрелости электрическая проводимость ТГИ повышается, что связано с протеканием процесса структурной упорядоченности их органических веществ, сближением уг-

леродсодержащих слоев при одновременном уменьшении массовой доли атомов кислорода. В результате термической обработки каменных углей и антрацитов электрическое сопротивление снижается, достигая минимальных значений при 1000-1300 °С.

#### 5.2.4. Оптические свойства ТГИ

Оптические свойства - цвет, блеск, прозрачность, преломление света, отражательная способность - тесно связаны с молекулярной структурой органической массы и закономерно изменяются в зависимости от этой структуры под влиянием факторов углефикации.

*Отражательная способность*  $R$  является одной из важнейших оптических характеристик. Она измеряется отношением интенсивности отраженного света  $I_o$  к интенсивности света, падающего на эту поверхность  $I_n$  :

$$R = \frac{100 \cdot I_o}{I_n}$$

Величину отражательной способности  $R$  углей определяют по одному из петрографических микрокомпонентов, чаще *витриниту*. Поскольку величина  $R$  зависит от степени углефикации, то её используют в качестве параметра химической зрелости углей.

#### 5.2.5. Прочностные свойства ТГИ

Под механической прочностью понимают способность кусков горных пород сопротивляться разрушению от внешнего воздействия. Характеризуется дробимостью, твердостью, хрупкостью, истираемостью и др.

*Дробимость* (прочность) углей показывает их способность сопротивляться разрушению под действием напряжений, передаваемых углям непосредственно дробящими устройствами ( молотками, шарами, зубьями и т.п.). Количественно дробимость выражается удельной работой на образование новой поверхности, или отношением размеров кусков до и после дробления. Дробимость является комплексным показателем физико-механических свойств углей.

*Твердость* - свойство углей противодействовать проникновению в них другого, более твердого тела. *Пластичность* - свойство тела сохранять произведенную деформацию после снятия напряжений. *Упругость* - свойство тела восстанавливать свои первоначальные размеры и формы после снятия сил деформации. *Хрупкость* - свойство материала разрушаться в необратимой форме без заметного поглощения механической энергии.

Дробимость углей изменяется в зависимости от степени химической зрелости: она наибольшая для углей средней стадии катагенеза и снижается (повышается прочность) для углей как низких, так и высоких стадий

зрелости. Повышение механической прочности углей высоких стадий зрелости (тощих и антрацитов) связано с процессами структурного уплотнения их веществ. Повышение прочности углей низких стадий химической зрелости связано с наличием у них упругости.

### 5.2.6. Пористая структура ТГИ

Пористая структура ТГИ обусловлена наличием пустот в кусках в виде пор, капилляров, каналов, трещин и т.п. Пустоты в углях размером более 1 мкм классифицируют по их происхождению:

1. Микротрещины эндогенные, экзогенные;
2. Пустоты, возникшие на месте клеточных полостей сосудистых пучков растений (внутрифрагментарная пористость);
3. Пустоты, образованные недостаточно плотной упаковкой фрагментов растений;
4. Пустоты в угле вследствие выщелачивания органических и минеральных веществ.

В зависимости от диаметра входного отверстия поры углей подразделяются на: *микропоры* с  $d = 0,5-1,5$  нм ; *переходные поры* с  $d = 2-7$  нм; *макропоры* с  $d = 10-10000$  нм и более. Поры размером  $> 10^{-4}$  м различимы невооруженным глазом.

На ранних стадиях углеобразования угли содержат много полярных групп и имеют разветвленную систему крупных пор, с чем связана их высокая влагоадсорбционная способность. С ростом химической зрелости содержание полярных групп и крупных пор уменьшается, образуется система переходных и микропор. В углях высокой химической зрелости и в антрацитах преобладают микропоры.

Пористость углей играет важную роль при их взаимодействии с газом, жидкостями, в том числе химическими реагентами. Она определяет сорбционную активность углей в процессах их использования и переработки. Внезапные выбросы угля и метана также связаны с пористостью углей. Метан, выделяющийся в процессе углеобразования, остается в углях в адсорбированном виде в экзогенных трещинах и внутрифрагментарных порах. При добыче в результате дробления угольной массы возникает десорбция метана из пор, что приводит к выбросам.

## Лекция № 6

# ГРУППОВОЙ ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРОЕНИЕ ТГИ

### 6.1. Групповой химический состав ТГИ

Распространенным методом исследования ТГИ является обработка их химическими реагентами и растворителями. В результате обработки получают различные группы веществ, изучение которых позволяет судить о химическом составе ТГИ. Наиболее легко разделяются на составные части наименее зрелые представители ТГИ - торфы и сапропели. Разделение ТГИ на группы веществ, каждая из которых обладает одинаковыми свойствами к действию растворителей или реагентов называется *групповым химическим анализом*.

Органическая масса торфа условно разделяется на следующие группы веществ:

1. *Битумы*, извлекаемые органическими растворителями. Битумами называются вещества, извлекаемые из ТГИ обработкой их бензолом или смесью бензола с этиловым спиртом.

2. Вещества, извлекаемые из торфа холодной и горячей водой, а также растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот (2%-ной HCl). К ним относятся сахара, пектиновые вещества, гемицеллюлоза.

3. *Гуминовые кислоты*, извлекаемые из торфа и бурых углей растворами щелочей.

4. *Целлюлоза*, гидролизуемая 80%-ной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, и негидролизуемые вещества - лигнин, кутин, суберин.

*Торфы*. Можно отметить следующие закономерности изменения группового химического состава торфа. Содержание битумов в них изменяется в пределах 1,2-17,7 % и в торфах верхового и переходного типов прямо пропорционально степени разложения. В торфе низинного типа содержание битумов связано с содержанием в его минеральной части кальция. Более кальцинированный торф имеет пониженное содержание битумов.

Содержание в торфах веществ второго типа изменяется в диапазоне 6,9-63%. С увеличением степени разложения торфа и при переходе от верхового типа к низинному содержание этих веществ снижается.

Содержание гуминовых кислот в торфе колеблется в пределах 5-55 %. Гуминовые кислоты, в свою очередь, разделяются на *фульвокислоты* (растворимые в воде), *гиматомелановые* кислоты (растворимые в спирте)

и гумусовые кислоты (не растворимые в этих веществах). Гуминовые кислоты, извлекаемые из торфов, применяются для производства удобрений.

Содержание целлюлозы снижается с повышением степени разложения торфа - с 15-20 % у верхового торфа до 0,2-0,5 % и низинного. Количество негидролизуемого остатка в торфе зависит также от степени разложения - с повышением степени разложения содержание лигнина возрастает.

*Бурые угли.* На бурые угли растворители и реагенты действуют менее активно. Водой извлекается лишь 1-3 % растворимых веществ. Разбавленные кислоты  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с бурыми углями взаимодействуют очень слабо. В отличие от этого разбавленная (1:10) азотная кислота энергично взаимодействует с бурыми углями. В раствор переходит часть образующихся продуктов окисления и нитрования, придающих ему окраску от желтой до красно-бурой.

Каменные угли не реагируют с разбавленными кислотами, в том числе и азотной. Поэтому действие разбавленной (1:10) азотной кислоты является качественной реакцией на отличие бурого угля от каменного (реакция Доната).

Слабые водные растворы извлекают из бурых углей гуминовые кислоты. Их выход уменьшается с повышением химической зрелости бурых углей. Так выход гуминовых кислот из землистых бурых углей составляет 37-54 %, из плотных матовых 13-17 %, из блестящих - 3-5 %.

Битумы в бурых углях содержатся в количестве 2-12 %. Они состоят из восков и смол и содержат эфиры, предельные и непредельные углеводороды, жирные кислоты. В украинских бурых углях содержится 70-83 % восков и 17-30 % смол. Из битумов бурых углей добывают продукт, называемый горным воском.

*Каменные угли.* Каменные угли являются наиболее инертными и совершенно не взаимодействуют с разбавленными кислотами и слабыми водными растворами щелочей. Бензол при экстракции из каменных углей извлекает незначительное количество битумов - от 0,03 до 4,65 %. Битумы каменных углей в противоположность торфам и бурым углям содержат преимущественно циклические ароматические и гидроароматические углеводороды и лишь небольшое количество смол. Воски полностью отсутствуют.

Более эффективно действуют на каменные угли *антраценовое масло* при 350-380 °С. Выход растворимых продуктов в этих условиях изменяется по экстремальной зависимости с максимумом для жирных углей и составляет 90%. Активно действует на каменные угли *пиридин* при температуре его кипения (115 °С). Наибольший выход жидких продуктов (от 15 до 35 %) при обработке пиридином дают угли малой степени зрелости -

марок Д, Г и Ж. Угли высоких стадий зрелости (К, ОС, Т) дают малый (1-4 %) выход экстракта.

При обработке сапропелитов спирто-бензольными смесями из них экстрагируется битум в количестве от 1,5 до 12 % и более в зависимости от их химической зрелости. Действие спиртовых растворов щелочей на липтобиолиты зависит от их характера. Смоляной липтобиолит подвергается гидролизу. На кутикулы и споры водные растворы щелочей не оказывают заметного влияния. Пиридин практически не действует на споры, но растворяет смоляные тельца. При обработке кипящим бензолом липтобиолиты дают небольшой выход битума - до 2,5 %. Характерным свойством керогена горючих сланцев является отсутствие в нем веществ, извлекаемых органическими растворителями и водными растворами щелочей.

Таким образом, растворители и химические реагенты позволяют разделить на группы индивидуальных веществ только наименее зрелые представители ТГИ - торфы и сапропели. Из ТГИ каменноугольной стадии зрелости по существу индивидуальными являются лишь битумы.

Информацию о строении ТГИ получают также путем анализа *продуктов глубокого окисления* ТГИ. Крепкая серная кислота взаимодействует с углями, образуя  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , а также различные органические кислоты. Образование ароматических кислот свидетельствует о том, что органическая масса ископаемых углей содержит фрагменты с ароматической структурой. При действии на уголь азотной кислоты образуются в качестве продуктов реакции алифатические и ароматические кислоты, различные нитросоединения.

К сильным реагентам, действующим на уголь, относятся щелочной раствор перманганата калия, молекулярный кислород и пероксид водорода. При действии подобных окислителей образуются ароматические кислоты, выход которых из углей увеличивается с повышением стадии химической зрелости. Это дополнительно указывает на то, что основной структурой макромолекул углей является система ароматических колец.

## **6.2. Современные представления о строении органических веществ ТГИ**

ТГИ только низких стадий зрелости содержат индивидуальные соединения известного химического строения. Бурые и особенно каменные угли состоят из веществ чрезвычайно сложного строения и практически в чистом виде из них могут быть выделены лишь битумы. Остальные вещества, выделяемые из углей химическими реагентами, являются продуктами их химических преобразований.

Результаты многочисленных исследований, в том числе и воздействием различными химическими реагентами, показали, что вещества ископаемых углей относятся к высокомолекулярным соединениям класса *гетерополиконденсатов*. При этом структурно-кинетической единицей вещества ТГИ, в т.ч. углей, является *макромолекула*. Макромолекулы веществ углей включают значительное число более простых звеньев, которые называются *элементарными структурными единицами*. Последние состоят из ядерной части в виде алифатических и алициклических структур, различных радикалов и функциональных групп, с включением гетероатомов.

Ископаемые угли относятся к природным углеродистым веществам. Уникальные свойства углерода, благодаря которым существует огромное множество органических, в том числе и высокомолекулярных соединений, обусловлены расположением углерода посередине шкалы электроотрицательностей и электронным строением его атома. Внешний электронный слой атома углерода имеет два *S*- и два *P*-электрона:  $2S^2P^2$ . При образовании химических связей атом легко переходит в возбужденное состояние, в котором его валентность равна четырем, т.е. он участвует в образовании четырех ковалентных связей (см. рис.6.1). Одна *S*-орбиталь и три *P*-орбитали атома углерода способны образовывать четыре одинаковые орбитали, которые называются *гибридными*. Гибридная орбиталь

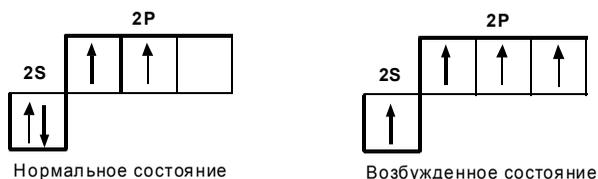


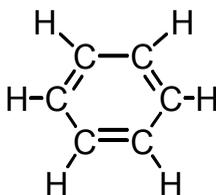
Рис.6.1- Структура внешнего электронного слоя атома углерода

сильно вытянута в одну сторону от ядра, что обуславливает более сильное перекрытие электронных облаков других атомов, чем перекрытие только *S*- и *P*-орбиталей. Это приводит к образованию весьма прочных связей. Все четыре гибридные орбитали атома углерода располагаются под углом  $109^\circ$  друг к другу, они направлены к вершинам тетраэдра, в центре которого находится атом углерода.

Исключительным свойством углерода является способность атомов соединяться прочными ковалентными связями друг с другом, образуя углеродные цепи любой длины. Ковалентные связи между атомами углерода могут осуществляться не одной, а двумя или тремя общими парами электронов. При этом образуются кратные связи - двойные и тройные.

Вследствие тетраэдрической направленности связей углерода, его атомы, входящие в цепь, располагаются не по прямой, а зигзагообразно, причем, благодаря возможности вращения атомов вокруг оси связи, цепь в пространстве может принимать различные формы (конформации). Такая структура цепей дает возможность сближаться концевым или другим смежным атомам углерода. При этом углеродные цепи могут замыкаться образуя циклические соединения, в т.ч. ароматические. Основу ароматических соединений составляет бензольное кольцо:

Каждый из атомов углерода в кольце затрачивает по три валентных электрона на образование  $\sigma$ -связей с двумя соседними атомами углерода и с одним атомом водорода. При этом все шесть атомов углерода и все  $\sigma$ -связи C-C и C-H лежат в одной плоскости. Облако четвертого валентного электрона каждого атома углерода ( $P$ -электрона) имеет форму объемной



восьмёрки (гантели) и ориентировано перпендикулярно плоскости бензольного кольца. Каждое из таких  $P$ -электронных облаков перекрывается над и под плоскостью кольца с  $P$ -электронными облаками двух соседних атомов углерода. Плотность облаков  $P$ -электронов в бензоле равномерно распределена, между всеми связями C-C образуется единое кольцевое облако.

*Ядерная часть* макромолекулы угольного вещества состоит из конденсированных ароматических ядер, образующих в своей совокупности плоские углеродные сетки. Ядерные части принято характеризовать параметром, называемым *ароматичностью*. Ароматичность определяется долей углерода, образующего ароматические структуры от общего его содержания в угле. Содержание ароматического углерода в углях определяется степенью их химической зрелости. С увеличением последней  $C_{ap}$  возрастает.

*Периферийная часть* макромолекул углей состоит из алифатических и нафтеновых структур с различными гетероатомами. Важным элементом периферийной части являются кислородсодержащие функциональные группы - гидроксильные, карбонильные, карбоксильные, хиноидные и т.п. Эти группы принято называть реакционно-способными. Содержание этих групп в углях катагенетического ряда закономерно изменяется в соответствии с изменением содержания в углях общего кислорода.

Кислородсодержащие группы во многом определяют химические свойства углей, в том числе и поверхностные. Содержание ОН-групп в углях низких стадий метаморфизма может достигать 6 %. С увеличением химической зрелости их содержание снижается до нуля в антрацитах. Карбоксильные группы содержатся лишь в торфе, бурых и длиннопламенных углях. Карбонильные группы присутствуют в гулях низких стадий зрелости от бурых углей до каменных марки ОС. Хиноидные группы присутствуют в углях всех стадий зрелости, кроме антрацитов. В углях низкой и средней стадии зрелости ( $C < 80$  %) часть кислородсодержащих групп образуют внутри- и межмолекулярные водородные связи.

Таблица 6.1 - Закономерности изменения химической природы углей в катагенетическом ряду

Параметр	Стадия зрелости		
	низкая	средняя	высокая
Массовая доля, % :			
$C^{daf}$	74,8	82,5	96,2
$H^{daf}$	5,7	5,6	2,1
$N^{daf}$	1,7	1,9	0,8
$O^{daf}$	13,8	5,5	0,9
$S^{daf}$	3,9	4,4	0
$C_{ap}/ C_{общ}$	0,6	0,8	1,0
$H_{ap}/ H_{общ}$	0,3	0,4	0,9
Кислород в составе, % :			
ОН	5,9	2,2	0
СООН	5,9	0	0
эфирной группы	1,0	1,1	0

продолжение табл.6.1

карбонила	1,0	1,0	0
гетероциклов	0	1,1	0,9

### 6.3. Модели строения углей и их надмолекулярная структура

В настоящее время общепринятой является модель углей в виде пространственного полимера, структурной единицей которого является плоская гексагональная углеродная сетка с боковыми радикалами и функциональными группами. Плоские углеродные сетки образуют параллельные слои из которых складываются отдельные углеродные пачки.

Макромолекулы углей низкой стадии метаморфизма (марок Д и Г) отличаются развитой периферийной частью в виде длинных углеводородных радикалов, функциональных групп и гетероатомов. Подобная структура не имеет предпочтительной ориентации в пространстве. Поэтому органическая масса этих углей отличается рыхлой, пористой неупорядоченной структурой. Многочисленные кислородсодержащие группы периферийной части приводят к сильному окислению углей и удерживанию значительного количества внутренней влаги (до 8 %) в порах за счет водородных связей с молекулами воды. Такие угли не спекаются и имеют низкую теплоту сгорания.

В процессе углефикации отщепление кислорода и водорода в виде  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и других простых веществ приводит к сокращению длины и количества боковых цепей макромолекул. При этом наблюдается укрупнение ядерной части и рост её ароматичности. Повышение компланарности макромолекул за счет развития их ядерной части приводит к более высокой упорядоченности в структуре углеродных сеток. Поэтому в пространственной структуре углей средних стадий углефикации происходит взаимное сближение и уплотнение параллельных углеродных слоев в пачках.

Угли высоких стадий зрелости имеют высокоупорядоченную структуру плотноупакованных ароматических сеток с минимальным количеством боковых радикалов, незначительным содержанием гетероатомов и полным отсутствием кислородсодержащих групп.

Для характеристики строения углей необходимо рассмотрение не только состава их макромолекулы, но и межмолекулярных взаимодействий, т.е. *надмолекулярной организации* (НМО) углей. Под НМО углей

понимают внутреннюю структуру углеродных пачек, их взаимное расположение в пространстве и характер взаимодействия.

Угли низких стадий химической зрелости (марка Д) имеют рыхлые пачки преимущественно из трех углеродных сеток. Пачки имеют форму незамкнутых деформированных кристаллоподобных слоев. С ростом степени углефикации деформация слоев усиливается за счет стягивающего действия боковых цепей. Происходит складывание кристаллоподобных слоев, характерное для углей марки Г. Процесс складывания сопровождается сближением и сильным взаимодействием соседних участков кристаллоподобных слоев. При этом концевые группы рекомбинируют, образуя замкнутые глобулярные системы. Такие структуры характерны для углей средней стадии углефикации (марок Ж и К). На данном этапе углефикации количество колец в ядерной части, а также количество сеток в пакете увеличиваются (до 4). По мере увеличения содержания углерода форма глобул приближается к сферической, упаковка глобул становится более плотной.

При переходе в процессе катагенеза и метагенеза от углей средней стадии углефикации к углям марок ОС и Т глобулы разрушаются с образованием вытянутых палочкообразных образований - *фибрил*. Процесс фибрилообразования завершается на стадии антрацитовой зрелости ТГИ. НМО антрацитов отличается минимальным межядерным расстоянием. Углеродные пакеты в виде фибрил имеют высокоупорядоченную вытянутую форму с параллельным напластованием шести углеродных сеток.

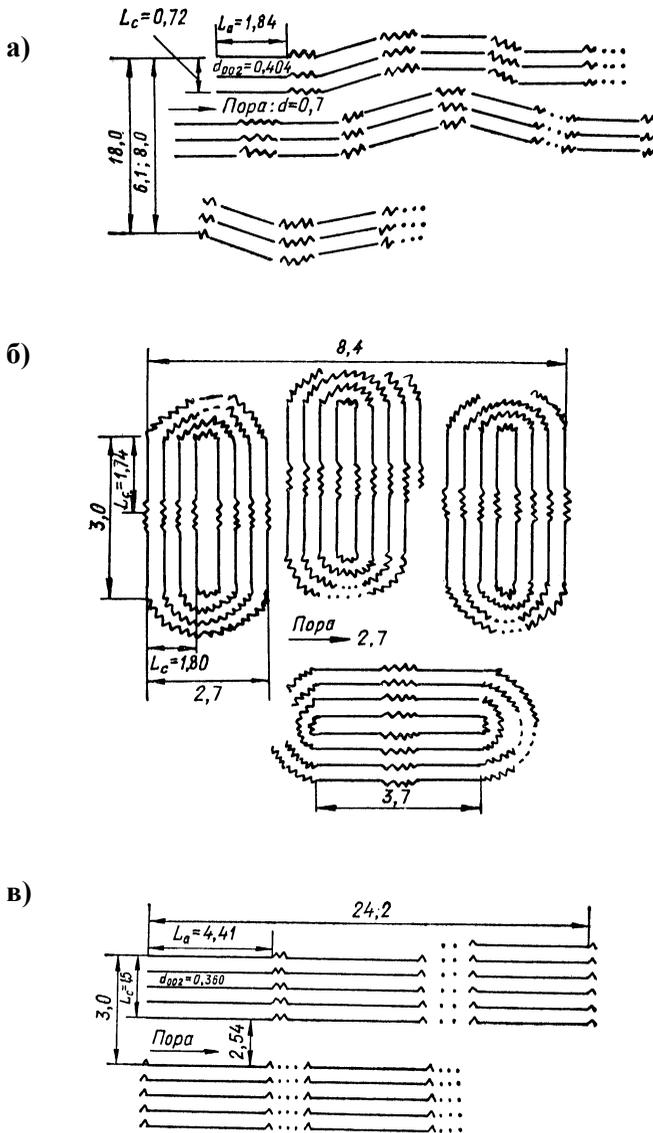


Рис. 6.2 - Надмолекулярная организация углей:  
 а - низкой степени углефикации; б - средней; в - высокой.

## Лекция № 7

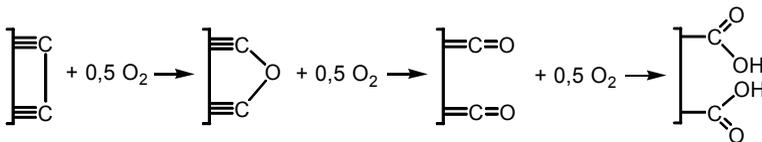
# ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ СВОЙСТВ УГЛЕЙ ПРИ ИХ ПЕРЕРАБОТКЕ

### 7.1. Изменение структуры и свойств углей при их разрушении и окислении

Технологическая переработка углей неизбежно сопровождается нарушением их структуры в условиях активного взаимодействия органической массы с окружающей средой. Механическое воздействие на уголь в процессах его добычи, транспортирования, хранения и обогащения приводит к разрыву отдельных химических связей. Местами наиболее вероятного разрыва химических связей являются стыки ответвлений боковых цепей с ароматическим ядром, поперечные связи в углеродных сетках, изломы макромолекулярных цепей в местах включения гетероатомов.

В процессе механической деструкции также образуются свободные радикалы или полирадикалы, т.е. частицы с несколькими локализованными в различных точках неспаренными электронами. Радикалы являются активными центрами угольной поверхности и могут в дальнейшем реагировать с соседними макромолекулами, вступать в реакции рекомбинации с другими радикалами, взаимодействовать с элементами окружающей среды.

При механической деструкции в присутствии кислорода воздуха возникающие свободные радикалы инициируют цепной процесс окисления угольной поверхности. Первоначальной простейшей формой взаимодействия угля с кислородом воздуха является физическая адсорбция газа на поверхности. После адсорбции становится возможным химическое взаимодействие кислорода с активными группами (радикалами) на угольной поверхности с образованием кислородсодержащих поверхностных соединений. Этот процесс можно представить следующей схемой:



Образующиеся при окислении соединения перекисного характера могут распадаться с образованием кислородсодержащих функциональных групп - спиртовых и фенольных гидроксидов, карбонильных, карбоксильных, простых и сложных эфирных групп, хиноидных групп.

Наиболее активно процесс окисления идет по месту соединений периферийной части макромолекул, где сосредоточены свободные радикалы. Ядерная часть макромолекул состоит из конденсированных ароматических колец в которых атомы углерода связаны друг с другом очень прочными ковалентными химическими связями. Поэтому окисления ядерной части по свободно радикальному механизму не происходит.

Резкое различие в степени окисления ядерной и периферийной частей поверхностных макромолекул угля приводит к появлению на угольной поверхности энергетически неоднородных участков, часть из которых отличается повышенной реакционной способностью при взаимодействии с окружающей средой, а часть инактивна. Говорят о неоднородном (гетерогенном) характере угольной поверхности, имеющей мозаичную структуру. В свою очередь, мозаичность поверхности угольного вещества оказывает существенное влияние на характер и закономерности процессов углепереработки.

Окисление угля при добыче, транспортировке и хранении приводит к его самовозгоранию или потере технологических свойств. Склонность угля к самовозгоранию является его внутренним свойством, обусловленным исходным материалом, условиями его преобразования и характеризует его способность взаимодействовать с кислородом.

Большинство исследований низкотемпературного окисления и самовозгорания угля проведено на гумитах различной степени метаморфизма. В Донбассе также наиболее изучены гумиты, составляющие основную массу углей бассейна и наиболее склонные к самовозгоранию.

Сапропелиты благодаря большой плотности структуры практически не взаимодействуют с кислородом при низких температурах. Значительная плотность липтобиолитов затрудняет проникновение кислорода внутрь кусков, что замедляет протекание окислительных процессов, т.е. липтобиолиты по окисляемости сходны с сапропелитами.

В процессе окисления уменьшается прочность углей и изменяется их гранулометрический состав: снижается содержание крупных кусков, которые вследствие растрескивания рассыпаются на более мелкие. Изменяется поверхность кусков угля, уменьшается степень блеска витринита, появляются бурые, желтые, белые налеты, обусловленные отложениями сульфатов за счет окисления пирита и гидроксидов железа, карбонатов и др. Сначала увеличивается (до 8 %) за счет присоединения кислорода и поглощения воды, а затем уменьшается масса угля.

Резко возрастает пористость углей за счет увеличения объема макропор. Изменяется также элементный состав органической массы, причем содержание углерода и водорода уменьшается, а кислорода возрастает.

Эти изменения особенно заметны при окислении углей при повышенных температурах.

Снижается выход и изменяется элементный состав летучих продуктов, образующихся при полукоксовании углей. В летучих продуктах увеличивается доля кислорода и уменьшается содержание углерода и водорода.

Значительно возрастает содержание в угле карбоксильных, альдегидных, кетонных и хиноидных карбоксильных групп, фенольных и спиртовых гидроксильных групп, метоксильных и сложноэфирных группировок. Изменение элементного состава и химического строения углей в результате окисления влияет на выход летучих веществ и теплоту сгорания, которая особенно заметно снижается при окислении малометаморфизованных углей. Выход летучих веществ при окислении сначала, как правило, увеличивается, а затем уменьшается, при чем для высокометаморфизованных углей возрастание выхода летучих веществ более значительно. По мере увеличения глубины окисления в составе летучих веществ уменьшается содержание водорода, метана, этана и возрастает количество  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ .

Характерным признаком окисления угля является заметное повышение содержания гигроскопической влаги. Вследствие увеличения количества кислородсодержащих групп на поверхности угольных частиц она становится гидрофильной, что резко снижает флотлируемость углей.

При окислении спекающихся каменных углей снижается их спекаемость, что приводит к ухудшению качества кокса.

## **7.2. Особенности гидратации угольной поверхности**

Большинство процессов углеобогащения осуществляется в водной среде при постоянном контакте частиц с водой. Взаимодействие с водой приводит к гидратации поверхности угольных частиц в результате которой она покрывается гидратной оболочкой (слоем). Толщина и структура этой оболочки зависят от свойств воды и угольной поверхности. В молекуле воды вследствие поляризации связей *O-H* и специфической пространственной конфигурации имеет место резкая асимметрия электронной плотности с преобладанием положительного заряда в области протонов и отрицательного в области атомов кислорода. Вследствие этого молекулы воды характеризуются высоким значением электрического дипольного момента. Дипольные моменты молекул усиливают межмолекулярные взаимодействия в воде и приводят к значительной когезионной прочности гидратных слоев.

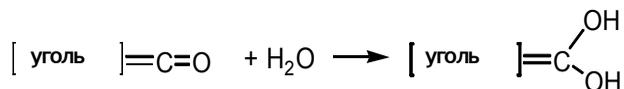
Степень гидратации углей определяется энергетическим состоянием их поверхности. Те участки мозаичной поверхности, которые представлены плоскими ароматическими сетками и аполярными углеводородными

соединениями, гидратируются очень слабо. Участки поверхности, на которых находятся кислородсодержащие функциональные группы гидратируются сильнее. В целом, степень гидратированности будет определяться соотношением между площадями гидрофобных и гидрофильных участков.

Гидратация угольной поверхности сопровождается интенсивными ионообменными процессами. Эти процессы обусловлены электролитической диссоциацией в воде полярных функциональных групп, а также избирательной адсорбцией на угольной поверхности ионов, содержащихся в водной фазе.

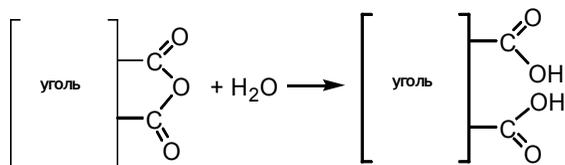
Угольные частицы в воде приобретают определенный заряд величина и знак которого определяются природой поверхностных ионогенных групп, а также характером ионообменных процессов на границе “уголь-вода”.

Образование ионогенных групп, диссоциирующих по основному типу, можно представить в результате взаимодействия поверхностных оксидов с молекулами воды по реакции:



При этом формирование положительного заряда поверхности может происходить в результате возникновения на поверхности радикалов  $[\text{C}^\bullet]$  после отщепления гидроксидов  $\text{OH}^-$  от указанных выше ионогенных групп.

Образование диссоциирующих по кислотному типу ионогенных групп можно представить в результате взаимодействия поверхностных оксидов с молекулами воды по реакции:



Формирование отрицательного заряда поверхности происходит в результате диссоциации образующихся карбоксильных групп.

Очевидно, знак заряда угольной поверхности в целом зависит от преобладания одного из двух рассмотренных механизмов его формирования.

Ионообменные процессы приводят к возникновению вблизи угольной поверхности *двойного электрического слоя* ионов (ДЭС). Согласно современной теории строения ДЭС (теория Штерна) ионы, тесно связанные с поверхностью и определяющие ее заряд, называются *потенциалопределяющими*. Противоположно заряженные ионы, находящиеся в водной среде вблизи межфазной поверхности, называются *противоионами*. Часть противоионов притягивается к поверхности под действием электростатических и адсорбционных сил. Они удерживаются поверхностью на очень близком расстоянии, образуя тонкий адсорбционный слой, толщиной 1-2 молекулы. Остальные противоионы, компенсирующие заряд потенциалопределяющих, в результате теплового движения образуют *диффузную часть* (слой) ДЭС.

Вследствие теплового движения противоионы диффузного слоя распределены неравномерно, а сам слой имеет значительную протяженность в объеме воды. При относительном перемещении твердой и жидкой фаз суспензии происходит разрыв ДЭС по границе раздела адсорбционного и диффузного слоя называемой *плоскостью скольжения*. В результате дисперсная фаза и дисперсионная среда оказываются противоположно заряженными.

Потенциал, возникающий по плоскости скольжения при отрыве диффузного слоя называется *электрокинетическим потенциалом* или  $\zeta$  (дзета) -потенциалом. Дзета-потенциал имеет знак, совпадающий со знаком заряда поверхности. Его величина всегда меньше суммарного электрохимического потенциала поверхности.

### 7.3. Термическая деструкция углей

Практически все процессы использования углей связаны с его термической и термохимической деструкцией, пути и характер которой зависят, в основном, от степени метаморфизма и состава угля, температуры и условий нагревания и состава атмосферы. Наиболее широко распространенные процессы термической деструкции – это сжигание и коксование угля. Кроме того, в небольших масштабах применяются процессы полукоксования, газификации, скоростного пиролиза, графитизации и гидрогеннизации углей, каждый из которых имеет общие закономерности и существенные отличия.

*Термической деструкцией* называется совокупность физических и химических превращений, протекающих при нагревании твердых топлив. Она происходит под воздействием на макромолекулу ТГИ тепловой энергии.

В настоящее время общепринято мнение о том, что термическая деструкция высокомолекулярных соединений протекает по свободно-ради-

кальному механизму. Это означает, что образовавшаяся при первичном акте термической деструкции свободная валентность в зависимости от типа химической реакции в ходе дальнейших превращений может либо сохраняться в течение какого-то времени, либо исчезать.

В практических условиях наиболее вероятно взаимодействие свободных радикалов с молекулами исходных веществ или растворителя и мономолекулярные превращения свободных радикалов – изомеризация или распад. Происходит образование соединений с сопряженными связями, отличающихся более высокой термической стойкостью, чем исходные соединения. Фактически речь идет о самостабилизации остаточного продукта вследствие замыкания ненасыщенных связей при их рекомбинации, диспропорционировании и донорно-акцепторном взаимодействии образовавшихся молекулярных фрагментов.

Последующее термическое превращение сопровождается дальнейшим развитием системы сопряжения и образованием при каждой данной температуре более термостойких структур.

Реакции пиролиза соединений с преобладанием полисопряженных связей хотя и протекают по радикальному механизму, но не являются цепными и при каждой данной температуре заглушаются вследствие взаимодействия и гибели свободных радикалов. Поэтому для продолжения процесса необходимо вновь его инициировать путем деструкции при более высокой температуре. Такой процесс пиролиза углей соответствует кинетической схеме *радикальной поликонденсации*.

Особенностью пиролиза углей, отвечающей радикальной поликонденсации, является то, что возникновение активных центров – свободных радикалов, макрорадикалов и ненасыщенных связей, а также выделение низкомолекулярных продуктов в газовую фазу и изменение элементного состава остаточной массы происходит на первой ступени, т.е., при деструкции, а образование высокомолекулярного и твердого продукта – на второй ступени. Ассоциирование протекает с помощью ковалентных и межмолекулярных связей и сопровождается гибелью активных центров. В целом это определяет необратимость пиролиза углей. В этом процессе термическая деструкция и ассоциация неотделимы друг от друга и только вместе они составляют единый поликонденсационный процесс. В каждый данный момент за деструкцией неотступно следуют реакции ассоциирования. При этом низкомолекулярные радикалы, вследствие, главным образом, диспропорционирования водорода, образуют жидкую фазу и углеводороды газовой фазы, а из высокомолекулярных, частично дегидрированных соединений формируется твердая фаза.

Жидкая и твердая фаза сосуществуют и взаимодействуют между собой так, что в зависимости от их соотношения на определенных стадиях

процесса возникает пластическое состояние, затем следует отвердение пластической массы и формирование обуглероженного продукта – полукокса и кокса.

## Лекция № 8

# ПИРОЛИЗ УГЛЕЙ ПРИ НАГРЕВАНИИ БЕЗ ДОСТУПА ВОЗДУХА

### 8.1. Общие закономерности пиролиза углей

При нагревании ТГИ без доступа воздуха происходят сложные превращения, характер которых зависит как от химического строения веществ, составляющих органическую массу ТГИ, так и от условий их нагревания. В результате протекающих при этом термохимических превращений образуются в неодинаковом количестве и разного состава газо- и парообразные, а также твердые продукты.

В зависимости от конечной температуры нагревания ТГИ, в промышленности (химической технологии) различают четыре главных процесса пиролиза: *полукоксование* (до 500-550°C), *среднетемпературное коксование* (конечная температура 700-750°C), *высокотемпературное коксование* (до 900-1100°C) и *графитизация* (1300-3000°C).

Поведение каменных и бурых углей при нагревании принципиально различно. Бурые угли при нагревании не размягчаются, при этом происходит выделение летучих веществ, которые частично разлагаются. В остатке образуется более или менее монолитный полукокс, претерпевший сильную усадку. При полукоксовании бурого угля различают три температурные зоны:

- 1) зона предварительного нагревания до 100 °C;
- 2) зона сушки 100-125 °C;
- 3) зона полукоксования 225-500 °C.

Во время предварительного нагревания уголь расширяется, причем слишком быстрое нагревание может привести к разрыхлению кусков или даже к разрушению структуры полукокса. В процессе сушки выделяется вода при одновременной усадке угля. Выше 225°C отгоняются продукты полукоксования (смола, масло, вода и газ) и происходит дальнейшая усадка. Выше 500 °C заканчивается образование полукокса.

Каменные угли средней степени углефикации имеют зону размягчения при 350-450 °C. При нагревании также различают три температурные зоны

- 1) зона от начала нагревания до начала размягчения угля при 350 °C;
- 2) пластическая зона от 350 до 450 °C;
- 3) зона образования кокса – выше 450 °C.

При переходе угля в пластическое состояние усиливается ориентация имеющихся в нем ароматических слоев. В результате отщепления боковых цепей в ароматических соединениях происходит упорядочение па-

раллельных плоскостных слоев с выравниванием расстояний между ними. Этот процесс, называемый *предграфитизацией*, протекает неполно в результате повторного упрочнения угольного вещества и ограничения возможности интенсивного движения молекул. Чем шире область размягчения угля, тем интенсивнее протекает предграфитизация. Предграфитизация жирного угля, имеющего самый широкий интервал размягчения, протекает интенсивнее, чем у каменных углей с более низким и высоким выходом летучих веществ. Более низкая степень предграфитизации обуславливает пониженную прочность кокса.

Вследствие пластичности угольного вещества в зависимости от условий коксования образуется пористый, стекловидный, пенистый или спеченный кокс. Из жирного угля образуется очень пенистый, легко разрушаемый коксообразный продукт, если во время нагревания уголь имеет возможность свободно расширяться. Если такой возможности нет, то образуется твердый плотный кокс с мелкопористой структурой.

Высокомолекулярная природа большей части веществ ископаемых углей, их полиструктурность обуславливают сложный характер процессов термохимических превращений, сопровождающихся в случае каменных спекающихся углей (от газовых и некоторых длиннопламенных до отощенно-спекающихся) образованием в интервале температур 300-550 °C пластической массы, свойства которой определяют в обычных условиях коксования возможность спекания углей и образования кокса с требуемыми физико-механическими свойствами.

В настоящее время общепризнанным является положение о том, что необходимым условием спекания углей является обязательный их переход в пластическое состояние. По современным представлениям пластическая масса из углей и их спекающихся петрографических микрокомпонентов (витринит, экзинит и др.) представляет собой сложную неоднородную физико-химическую систему, состоящую из непрерывно изменяющихся по мере нагревания без доступа воздуха (300-550 °C) парогазовых летучих, жидких (вязкотекучих) нелетучих, а также твердых (высококонденсиро-

ванных) продуктов, образующихся в результате термической деструкции молекул веществ исходных углей и взаимодействующих между собой осколков (радикалов) разной молекулярной массы, состава и строения. При этом важную роль играют одновременно протекающие поликонденсационные процессы.

*Спекаемостью* называется способность угля образовывать из отдельных соприкасающихся зерен при их нагревании без доступа воздуха спекшийся кусковой пористый остаток (полукокс и кокс). *Спекающая способность* – это способность разрозненных зерен угля при нагревании без доступа воздуха запекать добавленные разные инертные (неспекающиеся) твердые материалы с образованием спекшегося куска той или иной прочности.

В спекании углей принимают участие все составляющие пластической угольной массы, хотя их роль в этом процессе различна. Твердые составляющие угольной пластической массы (неспекающийся фюзинит, минеральные компоненты угля, высококонденсированные продукты деструкции) оказывают значительное влияние на процесс спекания, играя роль химически активного наполнителя. В связи с тем, что химические реакции взаимодействия продуктов деструкции протекают в основном на поверхности твердых компонентов, большое значение имеет смачиваемость их поверхности жидкими нелетучими продуктами.

Пары и газы термической деструкции углей способствуют протеканию процессов спекания, активизируя миграцию жидких нелетучих продуктов внутри нагреваемой угольной загрузки и образование пространственно-непрерывной пластической системы.

Основную роль в процессах спекания играют жидкие нелетучие продукты, не удаляющиеся из пластической системы в виде паров и газов, активно участвующие в установлении контакта между отдельными зернами претерпевающих деструкцию углей, взаимодействующие с твердыми компонентами пластической массы, парами и газами, сами подвергающиеся термической деструкции с образованием связующего скелета полукокса.

Процесс спекания углей заканчивается при 500-550 °С образованием сплошного тела полукокса. При дальнейшем нагреве до 1000 °С протекают в основном как поликонденсационные процессы с отщеплением низкомолекулярных продуктов ( $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и т. д.), так и упорядочение структуры твердого остатка, что приводит к образованию высокотемпературного кокса.

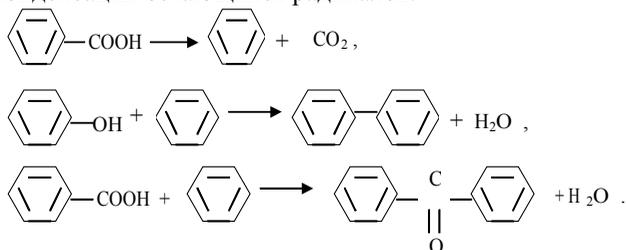
При нагревании полукокса от 500-550 °С до более высокой температуры продолжают и процессы термической деструкции, но образуются в основном газообразные, а не жидкие (смолистые) продукты.

Процесс образования из углей и шихт спекшегося материала - полукокса и получения из него высокотемпературного кускового кокса называется *коксообразованием*. Следовательно, спекание правильно рассматривать лишь как обязательную стадию более широкого процесса – коксообразования. Большое значение для коксообразования имеет продолжающаяся при превращении полукокса в кокс потеря его массы за счет газообразования – до 25-30 % массы полукокса (почти 50 % объема общего выхода летучих веществ из исходных углей). Такая значительная потеря массы твердого полукокса не может сопровождаться соответствующим уменьшением его объема. Сжатию полукокса (усадке) препятствует жесткость его структуры, в результате чего происходит растрескивание сплошной спекшейся массы полукокса и образование отдельных разных размеров кусков кокса. Именно это явление представляет собой завершение всего процесса коксообразования в условиях слоевого коксования углей и шихт.

Способность углей (и их смесей) при обычных условиях коксования в камерных печах образовывать кусковой кокс с определенными физико-химическими свойствами, удовлетворяющими промышленным требованиям по прочности и крупности, называется *коксуемостью*. Из этого следует, что все угли, обладающие коксуемостью, обладают и спекаемостью, но не все спекающиеся угли обладают коксуемостью. Из всех каменных углей, обладающих спекаемостью, только уголь марки К можно отнести к категории углей, обладающих коксуемостью, т. е. именно этот уголь коксующийся. Коксуемостью обладают и промышленные смеси углей разных марок (угольные шихты). Коксуемость – понятие во многом технологическое; она в значительной мере зависит от технологических условий подготовки и коксования углей. Поэтому коксуемость угля оценить только одним каким-нибудь методом невозможно. Для этого требуется применение комплекса методов, способных охарактеризовать все стороны коксообразования, особенно процессов спекания угля и растрескивания полукокса при превращении его в кокс.

В	процессе	пиролиза	при	посто-
янном	нагревании	в	угле	происхо-
дят	существенные		изменения.	Вна-
чале	при	температурах	до	125-160°С
испаряется	влага,	а	затем	начинает-
ся.	разложение		органической	мас-
удаляются	По	мере	протекания	процесса
азот,		кислород,	водород	и
ся	а	твердый	остаток	обогащает-
	углеродом.	На	начальных	стади-

ях при температурах до 200°C кислород выделяется в основном в виде диоксида углерода и пирогенетической воды за счет отщепления функциональных групп, сопровождающегося реакциями конденсации остающихся радикалов:



Количество и состав продуктов пиролиза зависят от размера частиц угля, скорости и конечной температуры нагревания.

При увеличении размера частиц угля несколько уменьшается выход смолы полукоксования и повышается количество пирогенетической воды и газа, что связано с наличием разности температур между наружной поверхностью и центром частицы, пропорциональной теплопроводности и размеру частиц. Процесс пиролиза внутри частицы отстает во времени от более нагретых периферийных участков. Образующиеся внутри частицы летучие продукты, диффундируя к её поверхности, проходят зоны с повышающейся температурой и подвергаются вторичным термическим превращениям.

Определяющее влияние на выход и состав продуктов пиролиза оказывает конечная температура, до которой нагревают уголь. Повышение конечной температуры приводит сначала к росту (в зоне полукоксования), а затем к снижению выхода смолы, росту выхода газа и снижению выхода твердого остатка.

Наряду с температурой на выход продуктов полукоксования существенно влияет скорость нагревания угля. При скоростном полукоксовании возрастает выход жидких продуктов за счет уменьшения выхода газа, пирогенетической воды и полукокса. Это объясняется тем, что при быстром нагревании угля смола сразу же покидает частицы в виде паров не претерпевая вторичных превращений. При медленном проведении процесса средние и тяжелые фракции смолы, проходя через периферийные участки угольных частиц, разлагаются с образованием дополнительного количества легкокипящих фракций и газа или конденсируясь взаимодействуют с твердой фазой. Твердые продукты, образующиеся при конденсации тяжелых фракций смолы, улучшают качество полукокса, существенно увеличивая его прочность.

## 8.2. Состав продуктов пиролиза углей

Стадии термического разложения:

а) сушка протекает при комнатной температуре, интенсифицируется по мере повышения температуры нагревания и практически заканчивается при 105-110 °С;

б) 110-200 °С - выделение гигроскопической и коллоидно-связанной влаги, а также окклюдированных газов, начало термической деструкции торфа и бурого угля;

в) 200-(300-350) °С - термическая подготовка. Образуются газообразные продукты термической деструкции ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ), происходит отщепление термически неустойчивых кислородсодержащих групп;

г) 300-500 °С - полукоксование. Усиление термической деструкции органической массы угля с интенсивным выделением газов и паров, а также с образованием в случае спекающихся углей жидкой фазы (продукты - полукоксы, первичный газ, смола);

д) 550-800 °С - среднетемпературное коксование. Усиление процессов деструкции, с одновременной интенсификацией процессов синтеза (продукты - кокс, газ, смола); е) 900-1100 °С - высокотемпературное коксование с превалированием процессов синтеза (продукты - кокс, газ, смола).

Состав и выход продуктов полукоксования зависит от вида ТГИ, степени углефикации и температуры пиролиза (таблица 8.1).

*Полукоксы.* Зольность полукоксована выше зольности исходных углей, так как минеральные компоненты практически не удаляются при температуре полукоксования.

Выход летучих веществ из полукоксована зависит от их выхода из угля, составляя 23-25 % от исходного.

Содержание углерода в полукоксована всегда выше, чем в исходном угле, причем, чем моложе уголь, тем более возрастает содержание углерода в полукоксована. Так, если в углях содержание  $\text{C}^{\text{daf}}$  колеблется от 68 до 85 %, то в полукоксована из них - от 84,4 до 91,8 %.

Содержание водорода в углях изменяется от 9,15 до 3,86 %, а в полукоксе из них - 4,38 - 2,65 %, т.е. на 5,3 и 1,7 %. Содержание кислорода в полукоксе не превышает 5 %.

Таблица 8.1 Выход продуктов полукоксования (% на сухую массу)

Вид ТГИ	Полукокс	Первичная смола	Пирогенетическая вода	Первичный газ
Торф	33,6-50,9	7,7-23,1	14,2-26,8	15,9-31,8
Подмосковный бурый уголь	71,0-76,0	5,5-14,3	2,5-12,6	5,8-21,0
Александровский бурый уголь	55,4-61,8	10,6-15,8	7,4-9,2	18,3-21,1
Кизеловский каменный уголь	73,0	16,7	2,5	7,8
Донецкий уголь марки "Д"	70,1-74,3	10,3-18,1	3,1-8,7	10,7-16,5
"-" - "Г"	75,8	10,3	3,6	10,3
"-" - "К"	84,8	5,8	1,7	7,7
"-" - "ОС"	91,1	2,4	0,5	6,0
Сапропелит (балхашит)	10,3	65,9	8,4	15,4
Липтобиолит (пирописсит)	13,2	68,3	3,8	14,7
Горючий сланец прибалтийск.	52,6-86,4	8,2-34,1	1,8-9,9	2,7-6,1
Горючий сланец волжский	75,6-79,1	9,6-11,6	6,4-7,2	4,9-5,7
Горючий сланец прибалтийск.	14,2*	59,0*	8,1*	18,7*

\* на горючую массу

Таким образом, полукокс всегда имеют более близкий элементный состав и более обуглерожены, что повышает их качество, как энергетического топлива, так как теплота их сгорания (32-35 МДж/кг) значительно выше, чем у исходных молодых углей и торфа.

В зависимости от спекаемости угля полукокс может быть спекшимся или оставаться в кусках и зернах. Полукокс обладает повышенной пористостью (40-45 % против 5-6 % у углей) и соответственно малой насыпной плотностью (0,5-0,6 т/м<sup>3</sup>). Он имеет высокую реакционную способность к СО<sub>2</sub>, хорошо горит, легко воспламеняется.

Элементарные структурные единицы полукокса отличаются от исходных углей большей степенью конденсации, что позволяет говорить о принципиальном сходстве процесса термодеструкции и метаморфизма в природных условиях.

*Газ полукоксования.* Первичный газ (газ полукоксования) принято называть прямым до конденсации из него паров и улавливания газового

бензина и обратным после удаления компонентов первичной смолы и газового бензина. Состав обратного первичного газа зависит от технологических условий процесса, сырья и конструкции печей (таблица 8.2).

Таблица 8.2 - Примерный состав первичных газов (объемные проценты) и теплота их горения

Компоненты газа	Из сапропелитов	Из торфов	Из бурых углей	Из каменных углей
CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	23-24	50-55	10-20	1-7
CO	9-10	17-18	5-15	1-6
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	5-6	3-4	1-2	3-5
O <sub>2</sub>	-	-	0,1-3,0	0,1-0,8
H <sub>2</sub>	10-12	3-4	10-30	10-20
CH <sub>4</sub> и гомологи	40-41	10-12	10-25	55-70
N <sub>2</sub>	8-9	6-7	10-30	3-10
Q <sub>h</sub> , МДж/м <sup>3</sup>	22,2-23,0	9,6-10,0	14,6-18,8	27,2-33,4

*Первичная смола.* Представляет собой сложную смесь различных органических веществ, конденсирующихся из газа полукоксования (прямого газа) при температуре 30-50 °С. Как правило, она остается жидкой при комнатной температуре, имея большую или меньшую вязкость, однако некоторые торфа и бурые угли дают иногда густые первичные смолы из-за наличия в них значительного количества твердых парафинов. Плотность смолы близка к единице (0,845-1,078), цвет изменяется от желто-бурого до темно-бурого.

*Продукты коксования.* Метод коксования при температуре 900-1000 °С и выше является конечной стадией осуществления термической деструкции угля.

*Среднетемпературное коксование (СТК):* среднетемпературный кокс, смола СТК, газовый бензол-бензин, газ СТК.

*Высокотемпературное коксование (ВТК):* высокотемпературный кокс, каменноугольная смола, "сырой бензол", коксовый газ.

СТК применяется в основном на малометаморфизованных спекающихся каменных углях (типа газовых) и на бурых углях с высоким выходом летучих веществ. Получается кокс менее прочный, чем высоко температурный, но обладающий высокой реакционной способностью, т.е. продукт, пригодный для газификации и др. технических нужд и являющийся более ценным топливом, чем исходный уголь.

Смола по своему составу приближается к соответствующим первичным смолам, но отличается от них более высокой плотностью и повышенным содержанием ароматических соединений.

Конденсирующиеся из газа легкие углеводороды представляют собой ароматизированный бензин, называемый газовым бензол-бензином, и с легкими погонями смолы используются как ценное моторное топливо.

Основной особенностью этих продуктов является наличие в них значительного количества бензола и его гомологов.

Обратный газ СТК содержит больше водорода и меньше метана, нежели газ полукоксования и имеет теплоту сгорания  $Q_H=25$  МДж/м<sup>3</sup>.

*Высокотемпературное коксование (ВТК).* При высокотемпературном коксовании каменных углей получают следующие продукты:

- твердые - коксы разных сортов;
- жидкие - каменноугольная (коксовая) смола и надсмольная вода;
- газообразные - аммиак, сероводород, смесь парообразных бензольных углеводородов, обратный коксовый газ.

Основное значение в образовании химических продуктов ВТК в современных коксовых печах имеет состав шихты, температура и период коксования, а также размер (объем) подсводного пространства камеры, который определяет продолжительность пребывания в нем газа. В подсводном пространстве продукты подвергаются дальнейшей ароматизации и образуются компоненты высокотемпературной смолы, "сырого бензола" и газа. При ВТК происходит перераспределение химических элементов между продуктами коксования, причем основное количество углерода находится в твердом остатке (коксе), водорода – переходит в коксовый газ, а кислорода – пирогенетическую воду и газ.

*Высокотемпературной каменноугольной смолой* принято называть сложную смесь большого числа жидких органических продуктов коксования, конденсирующихся из газа при охлаждении до 20-40 °С (табл.8.3). Количество смолы в зависимости от состава шихты и режима коксования изменяется от 1,5 до 6,0 %. Практически на коксохимзаводах он составляет 3,0-3,5 % от сухой шихты. Плотность смолы составляет обычно 1,17-1,19 и повышается с ростом температуры.

Таблица 8.3 - Выход фракций каменноугольной смолы (%)

Наименование фракций	Температурные границы, °С	Выход фракции, %
Легкое масло	До 170-180	0,5-1,0
Средняя фракция	170-230	10,0-12,0
Тяжелая фракция	230-270	5,0-8,0
1-я антраценовая фракция	270-300	3,0-5,0
2-я антраценовая фракция	300-360	16,0-20,0
Пек каменно оугольный	Выше 360	54,0-65,0

”Сырой бензол” представляет собой смесь парообразных органических соединений, образующихся при ВТК и не конденсирующихся из газа со смолой. В производственных условиях их извлекают из газа сорбцией специальными каменноугольными или нефтяными маслами, а иногда активированным углем или путем вымораживания. По существу “сырой бензол” является летучей частью легкой фракции коксовой смолы и его компоненты вошли бы в нее при более глубоком охлаждении.

Главными компонентами “сырого бензола” являются одноядерные ароматические соединения - бензол (до 70 %) и его метилированные гомологи: толуол (8-20 %), ксилолы (2-5 %) и др.

*Пирогенетическая вода* конденсируется из газа вместе с испарившейся из угля влагой и в сумме с ней составляет надсмольную воду. Выход ее изменяется от 1 до 3 %. В надсмольную воду переходит значительное количество различных водорастворимых продуктов пиролиза (аммиак и его соединения, фенолы и пиридиновые основания).

*Обратный коксовый газ* - газ, остающийся после удаления из прямого газа смолы, “сырого бензола” и воды. В газе, получаемом при скоростном пиролизе, увеличено содержание оксидов углерода и непредельных соединений, но снижена доля водорода и низших парафинов, являющихся продуктами вторичного распада.