

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДОНЕЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІНСТИТУТ ФІЗИКО-ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ І ВУГЛЕХІМІЇ
ім. Л. М. ЛИТВИНЕНКА НАН УКРАЇНИ

Саранчук В.І., Ільяшов М.О.,
Ошовський В.В., Білецький В.С.

Основи хімії і фізики горючих копалин

Затверджено Міністерством освіти і
науки України як підручник для студентів
напряму "Хімічна технологія та інженерія"
вищих навчальних закладів

Донецьк
„Східний видавничий дім”
2008

УДК 662.73+662.74

Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С.

О 75 Основи хімії і фізики горючих копалин. - Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.

ISBN 978-966-317-024-4

У книзі розглядаються фізико-хімічні властивості природних і синтетичних форм вуглецю, а також палив, їх походження, класифікація, склад, фізичні і хімічні властивості, молекулярна структура твердих горючих копалин, нафти, природних газів, викладені принципи переробки горючих копалин і сучасні уявлення про сутність і механізм їхнього перетворення в різних умовах, дана характеристика продуктів, що утворюються.

У додатках подано енциклопедичний словник "Тверді горючі копалини", який містить понад 1700 статей.

Для студентів, магістрантів і аспірантів вузів, що навчаються за напрямом «Хімічна технологія та інженерія», науковців, співробітників проектних організацій та інженерно-технічних працівників заводів.

Табл. 57. Рис. 44. Бібліогр.: 68 назв.

Рецензенти:

- Й. О. Опейда, д.х.н., професор Донецького національного технічного університету, заступник директора Інституту фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л. М. Литвиненка НАН України;
Ю. О. Тарасенко, д.х.н., професор, провідний науковий співробітник Інституту хімії поверхні ім. О. О. Чуйка НАН України
Є. І. Збиковський, к.т.н., доцент Донецького національного технічного університету

Гриф наданий Міністерством освіти і науки України
№ 1.4 / 18 – Г – 2728 від 17.12.2008

ISBN 978-966-317-024-4

- © Донецький національний технічний університет, 2008
© ІНФОВ НАН України, 2008
© Східний видавничий дім, 2008
© НТШ – Донецьк, 2008

ЗМІСТ

ВСТУПНЕ СЛОВО	6
ВІД АВТОРІВ	8
ЧАСТИНА I. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ	9
1. Джерела енергії й органігенна сировина	9
1.1. Загальна характеристика паливно-енергетичної сировини та її роль в енергетиці	15
2. Вуглець і вуглецеві матеріали	23
2.1. Характеристика вуглецю	24
2.2. Алотропні форми вуглецю	26
2.2.1. Алмаз	26
2.2.2. Лонсдейліт	28
2.2.3. Карбін	29
2.2.4. Графіт та графен	30
2.3. Вуглецеві каркасні структури	36
2.3.1. Фулерени	36
2.3.2. Вуглецеві нанотрубки	40
2.4. Органічні сполуки.....	45
2.5. Неорганічні сполуки вуглецю.	57
2.5.1. Хімічні властивості вуглецю	57
2.5.2. Оксид вуглецю (II), або чадний газ	57
2.5.3. Оксид вуглецю (IV), або вуглекислий газ	59
2.5.4. Вугільна кислота H_2CO_3	60
2.5.5. Сполуки вуглецю з сіркою і азотом	64
2.6. Вуглець у природі.....	65
3. Види горючих копалин і їхня роль у господарстві України.....	71
4. Умови залягання і способи видобутку горючих копалин	73
5. Головні родовища горючих копалин	81
5.1. Тверді горючі копалини	81
5.2. Нафта та горючий газ.	88
ЧАСТИНА II. ТВЕРДІ ГОРЮЧІ КОПАЛИНИ	94
6. Походження твердих горючих копалин	94
6.1. Вихідний матеріал й умови утворення твердих горючих копалин.....	94
6.2. Процеси утворення твердих горючих копалин.....	99
6.3. Різні теорії походження копалин.....	102
6.4. Умови утворення твердих горючих копалин	108
7. Систематизація і класифікація твердих горючих копалин.....	111
8. Торф і вугілля	114

9. Петрографія вугілля.....	130
10. Технічний аналіз вугілля	154
10.1. Відбір і приготування проб для аналізу	155
10.1.1. Випробування палива	155
10.1.2. Види проб	156
10.1.3. Відбір проб	157
10.1.4. Обробка проб	159
10.1.5. Приготування аналітичних проб	160
10.1.6. Підготовка проби до проведення аналізу. Загальні прийоми роботи при аналізі вугілля	164
10.2. Волога	166
10.3. Мінеральні компоненти і зольність вугілля	168
10.4. Вихід летких речовин	170
10.5. Сірка у вугіллі	172
10.6. Загальне поняття про груповий аналіз вугілля	173
11. Елементний склад ТГК.....	174
12. Фізичні властивості вугілля	177
12.1. Густина ТГК.....	178
12.2. Фізико-механічні властивості	179
12.3. Теплофізичні властивості.....	182
12.4. Електромагнітні властивості	186
13. Хімічна будова твердих горючих копалин.....	188
14. Гумінові кислоти, бітуми, гірський віск.....	191
15. Збагачення твердих горючих копалин.....	195
15.1. Методи збагачення вугілля	205
15.1.1. Збагачення у важких середовищах	205
15.1.2. Мокра відсадка	206
15.1.3. Збагачення в гвинтових сепараторах	207
15.1.4. Пневматичне збагачення	208
15.1.5. Флотація вугільного пилу та шламу	209
16. Брикетування вугілля.....	209
17. Термічна деструкція. Механізм перетворення вугілля	213
18. Піроліз ТГК	224
18.1. Методи оцінки спікливості і коксівності вугілля	232
18.2. Визначення пластометричних показників методом Л. М. Сапожникова.....	233
18.3. Визначення показника спікливості методом Рога	239
18.4. Метод визначення показника вільного спучування (індекс вільного спучування)..	240
18.5. Визначення типу коксу за Грей-Кінгом	241
18.6. Визначення дилатометричних показників за методом Одібера-Арну	243
18.7. Прискорений метод визначення дилатометричних показників у приладі ІГК-ДМетІ	245
18.8. Прискорений метод визначення спікливості	246

18.9. Визначення виходу рідиннорухливих продуктів з пластичної маси вугілля	247
18.10. Визначення показників текучості в пластометрі Гізелера	247
18.11. Визначення коксівності методом лабораторного коксування	248
18.12. Коксування в напівзаводських печах і ящичне коксування	249
19. Коксування вугілля.....	249
19.1. Визначення міцності коксу в малому і великому барабанах.....	263
19.2. Дійсна густина коксу	265
19.3. Уявна густина і пористість коксу.....	265
19.4. Визначення насипної маси коксу.....	267
19.5. Визначення питомого електричного опору коксу.....	267
19.6. Визначення реакційної здатності коксу	269
20. Пек кам'яновугільний і пековий кокс.....	273
21. Окиснення вугілля.....	280
22. Спалення горючих копалин	284
23. Газифікація вугілля.....	289
24. Гідрогенізація і розчинення вугілля	298
25. Енерготехнологічна переробка твердих горючих копалин	307
ЧАСТИНА III. РІДКЕ ПАЛИВО	311
26. Походження нафти і газу	311
26.1. Гіпотези неорганічного походження	311
26.2. Гіпотеза органічного осадово-міграційного походження нафти.....	312
26.3. Осадово-неорганічна гіпотеза формування нафтових і газових родовищ.....	314
27. Груповий хімічний склад нафт і нафтопродуктів.....	317
28. Характеристика нафт і нафтових фракцій.....	321
29. Способи переробки нафти	327
30. Термічний крекінг нафти	334
31. Каталітичні процеси переробки нафти.....	338
32. Нафтові палива й мастила	340
32.1. Двигуни внутрішнього згорання.....	341
32.2. Авіаційні реактивні і газотурбінні двигуни.....	343
32.3. Палива на основі нафтопродуктів	345
33. Очищення нафтопродуктів.....	351
ЧАСТИНА IV. ГАЗОПОДІБНЕ ПАЛИВО	353
34. Природні горючі гази	353
35. Зріджений газ.....	360
36. Гази вугільних родовищ.....	363
ЕНЦИКЛОПЕДИЧНИЙ СЛОВНИК "ТВЕРДІ ГОРЮЧІ КОПАЛИНИ"	367
ЛІТЕРАТУРА	636

ВСТУПНЕ СЛОВО

Горючі корисні копалини відіграють значущу, непересічну роль в розвитку цивілізації, зокрема становленні сучасної науки, промисловості, транспорту, культури людства в цілому. Разом з тим, історія їх промислового використання налічує всього півтора століття, а пік сукупного видобутку вугілля, нафти, природного газу очікується вже найближчим часом. У історичному масштабі ми дуже швидко вичерпуємо поклади горючих копалин, які накопичувалися на планеті мільйони років.

Прогнозуючи майбутнє фахівцями під егідою ООН розроблено концепцію сталого розвитку, що передбачає тривалий розвиток людства, який задовольняє потреби сучасності без завдання шкоди спроможності майбутніх поколінь у задоволенні їхніх потреб. У цьому контексті наступний період використання традиційних для сучасної економіки викопних вуглеводнів, який протриває ще максимум 200-250 років, буде мати декілька характерних рис. По-перше, це період спаду видобутку, що вимагає економії ресурсів, розробки і впровадження ресурсозберігаючих технологій, комплексності переробки вуглеводневої сировини, безвідходних виробництв. По-друге, відбуватиметься залучення до паливно-енергетичного балансу все бідніших природних родовищ, а також техногенних родовищ, які містять горючі корисні копалини. По-третє, будуть розроблятися нетрадиційні поклади вуглеводнів, зокрема розширяться видобуток нафти з нафтоносних пісків, розпочнеться і набуде розвою видобуток кристалогідратного метану.

Все це вимагатиме надзвичайних зусиль науки і техніки, на які покладатиметься вишукування, дослідження і розробка новітніх та удосконалення існуючих технологій розвідки, видобування та переробки природних викопних вуглеводнів. При цьому все жорсткіше стоятиме проблема оптимізації та екологізації цих процесів, зокрема процесів переробки нафти, природного газу і вугілля. Основні напрямки наукових пошуків включають збільшення глибини переробки рідких вуглеводнів, активне використання техніки скраплення газу, розробку ефективних технологій зрідження та газифікації вугілля (як у видобуто-

му стані так і у пласті), одержання, транспорт та використання висококонцентрованих водовугільних суспензій.

Описана перспектива вимагає сьогодні від нас досконалої підготовки цілого ряду фахівців з урахуванням вказаних спеціалізацій.

У створеному авторами курсі «Основи хімії і фізики горючих копалин» розглядаються фізико-хімічні властивості природних і синтетичних форм вуглецю, а також палив, їх походження, класифікація, склад, фізичні і хімічні властивості, молекулярна структура твердих горючих копалин (вугілля, торфу, горючих сланців), нафти, природних газів, викладені принципи переробки горючих копалин і сучасні уявлення про сутність і механізм їхнього перетворення в різних умовах, подана характеристика продуктів, що утворюються. Найбільше уваги приділено твердим горючим копалинам, що справедливо з точки зору їх більших сукупних запасів і специфіки паливно-енергетичного балансу нашої країни. Безсумнівним позитивом посібника є виклад як теоретичного, так і прикладного матеріалу на сучасному рівні уявлень про такі складні і багатогранні системи як вуглець, вугілля, нафта. Автори часто викладають різні підходи до проблем, заохочуючи студентів і аспірантів, що навчаються за фахом «Хімічна технологія палива», а також науковців до компаративного аналізу. Крім того, велику увагу приділено термінологічній проблемі, - у додатку поміщено фахово підготовлений енциклопедичний словник, який включає новітню українську термінологію з твердих горючих копалин з одночасним приведенням російських, англійських та німецьких термінів-відповідників.

В цілому сучасний парк підручників і посібників з хімії і фізики горючих копалин збагачується ще одним сучасним виданням, яке претендує на інтегративну базисну роль. Серед видань-аналогів воно вирізняється своєю універсальністю, так як виконує одночасно навчальну, наукову і нормативно-термінологічну функцію.

Директор інституту вугільних енерготехнологій
Національної академії наук України,
академік Ю.П. Корчевий

ВІД АВТОРІВ

Підручник «Основи хімії і фізики горючих копалин» - по суті перше вітчизняне фундаментальне навчальне видання, яке системно висвітлює питання походження, складу, молекулярної структури, фізико-хімічних властивостей твердих, рідких та газоподібних горючих копалин. Висвітлені питання класифікації горючих копалин, опису форм існування вуглецю та їх властивостей.

Особлива увага приділена вугіллю, як основі паливно-енергетичного балансу нашої країни. Подані сучасні дані про петрографію вугілля, технічний аналіз і елементний склад, фізичні, зокрема фізико-механічні, теплофізичні, електромагнітні властивості, хімічну будову твердих горючих копалин та їх складових.

Окремі розділи роботи знайомлять з сучасною технологією і технікою збагачення та брикетування вугілля, технологіями його термічної деструкції, зокрема піролізу, коксування, газифікації, гідрогенізації, розчинення вугілля, методами оцінки спікливості та коксівності вугілля та методами оцінки якості коксу.

У розділі «Рідке паливо» автори-укладачі викладають сучасні гіпотези неорганічного та органічного походження нафти і природного газу, описують груповий хімічний склад нафт та нафтопродуктів їх фізичні, техніко-технологічні характеристики, а також способи переробки нафти, зокрема очищення нафти, термічний крекінг, каталітичні процеси переробки нафти. Окремий розділ присвячений нафтовим паливам та мастилам.

У розділі «Газоподібне паливо» акцент зроблено на описі природних горючих газів, зокрема метану вугільних родовищ. У окремий розділ винесено інформацію про перспективний напрямок газової промисловості – скраплення природних газів.

Підручник доповнено енциклопедичним словником «Тверді горючі копалини», який містить понад 1700 статей і суттєво доповнює основний матеріал видання.

У написанні окремих розділів та статей Енциклопедичного словника брали участь д.т.н. В.С.Бойко, к.т.н. О.А.Золотко, д.т.н. Р.С.Яремійчук, к.е.н. І.М. Лашенко, Н. В. Лобачова.

ЧАСТИНА I. ЗАГАЛЬНІ ПИТАННЯ

1. Джерела енергії й органічна сировина

Здавна пошук їжі і джерел енергії визначав діяльність людини. Деревина, вітер і вода довгий час були єдиними енергоносіями. З перетворенням енергії води й інших видів енергії в електричний струм почався бурхливий розвиток техніки. Дешева нафта забезпечила після 1945 року непередбачено переможний хід автомобіля. Однак зростання цін на енергоносії і різке збільшення чисельності населення Землі є застереженням про наявність межі росту енергоспоживання.

Мінімум енергії, необхідний для підтримки життєдіяльності людини (в первісному і сучасному світі), дорівнює 12,6 МДж на день або $4,18 \cdot 10^3$ МДж на рік, що еквівалентно енергії, яка виділяється при спалюванні 125 кг нафти. У зв'язку з підвищенням вимог людей до комфорту на початку ХХ століття споживання енергії перевищило біологічно необхідний рівень у 5,5 рази, у 1980 р. – в 13,3 рази, а на початку ХХІ століття – в 23-25 разів.

У середньому одна людина за рік споживає енергію 2,2 т у.п. (тонн умовного палива), у той час як у США споживання енергії дорівнює 12, у Німеччині – 6, а в країнах Африки – 0,1 т у.п., що на 40% менше мінімуму енергії для підтримки життєдіяльності людини.

Чисельність населення Землі швидко зростає. У 1700 році на планеті проживало 600 млн. людей, до 1850 року число землян збільшилося до 1,2 млрд., до 1950 року – до 2,5, а до середини 1987 року – до 5,0 млрд., у другій половині 1999 р. – до 6,0 млрд., на початку 2007 року – 6,3 млрд. Таким чином, для першого подвоєння числа землян потрібно було 150 років, другого – 100, а третього – менше 37 років.

Темпи приросту використання геоенергетичних ресурсів складають 3-4% на рік. Приріст у 4% означає збільшення їх кількості за 30 років утричі, а за 100 років – в 50 разів, тобто приріст використання енергоресурсів випереджує приріст числа землян.

Світове використання енергоресурсів по роках у тоннах умовного палива (т у.п.) наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 – Світове використання енергоресурсів

Показник	1900	1950	1970	2000	2020	2050
Сумарне енерговикористання, млрд. т у.п.	0,95	2,86	7,30	14,2	19,4	23,9
Населення, млрд.	1,62	2,50	3,60	6,00	8,00	9,2
Питома енерговитрата, т у.п. на 1 людину	0,59	1,16	2,03	2,36	2,42	2,59

У зв'язку з життєвими потребами і ростом споживчого попиту населення, навантаження на природу стає настільки великим, що слід очікувати порушення енергетичного балансу планети. Очевидно, що земні ресурси зможуть забезпечити зростаючі потреби тільки протягом обмеженого терміну.

На початку ХХІ сторіччя на Землі щорічно споживається понад 14 млрд. т у.п. енергії. За прогнозом Всесвітньої Енергетичної Ради і Міжнародного інституту прик-

ладного системного аналізу (WEC/IIASA) у 2020 р. глобальне енергоспоживання людства складе 19,4 млрд. т у.п.

У найближче десятиліття зростання попиту на 90% буде покриватися за рахунок використання палива. Слід зазначити, що питоме енергоспоживання на одиницю виробленої продукції в країнах Східної Європи, у тому числі й в Україні, у 15 разів вище, ніж у Японії, у 10 разів вище, ніж у Франції, у 5-6 разів вище, ніж у США. На 1 долар США продукції в Японії витрачається 0,13, у Франції – 0,19, у Південній Кореї – 0,31, США – 0,35 кг, а в країнах Східної Європи – 1,9-2,2 кг нафтового еквіваленту. Це свідчить про значні можливості нашої країни щодо енергозбереження.

Енергоносії прийнято поділяти на відновлювані і невідновлювані. До першої групи відносять:

- сонячну енергію;
- енергію вітру;
- енергію води;
- біомасу (деревина, сміття тощо);
- тепло морів;
- енергію припливу;
- тепло Землі.

До другої групи відносять:

- кам'яне і буре вугілля;
- торф;
- нафту;
- природний газ;
- ядерне паливо.

Відновлювані джерела енергії залежать (крім тепла Землі) від сонячної енергії. На сьогоднішній день, у зв'язку з великою амплітудою їх коливань у часі, малою просторовою густиною енергії, низьким коефіцієнтом корисної дії і великою матеріалоемністю розроблених установок, вони використовуються дуже мало. Їхня частка в енергетичному балансі різних країн складає від одного до кількох відсотків. Так у Німеччині частка цих джерел енергії складає 2,4%, в Україні – 5-6%. В США частка відновлюваних джерел енергії у виробництві електроенергії складала в 1996 році 13%, однак, згідно з прогнозом Міністерства енергетики США, у 2020 році вона знизиться до 9%.

Сонячна енергія є джерелом енергії вітру, води, тепла морів, біомаси, а також причиною утворення протягом тисячоліть торфу, бурого і кам'яного вугілля, нафти і природного газу, однак ця енергія опосередкована і накопичена протягом тисяч і мільйонів років. Енергія Сонця може бути використана і безпосередньо, як джерело електроенергії і тепла. Для цього потрібно створити пристрої, які концентрують енергію Сонця на малих площах і в малих об'ємах. На даний момент працюють нагрівальні пристрої, які акумулюють енергію Сонця, а також дослідні зразки електродвигунів і автомобілів, які використовують енергію Сонця.

Сонячна енергія, як вважають, до кінця століття може скласти не більше 1% від загальної кількості використовуваної енергії. Ще в 1870 році в Чилі було побудовано сонячний опріснювач морської води, який виробляв до 30 т прісної води на добу і працював понад 40 років. Завдяки застосуванню гетеропереходів коефіцієнт корисної

дії сонячних батарей вже досягає 25%. Налагоджено виробництво сонячних батарей у вигляді довгої полікристалічної кремнієвої стрічки, які мають ККД понад 10%.

Енергія вітру використовується людством віддавна. Вітряні млини для переробки зерна винайдені ще у середньовіччі, а в останні роки енергія вітру все ширше використовується для одержання електроенергії. Створюються вітряки великої потужності і встановлюються на місцевості, де дмуть часті й сильні вітри. Кількість і якість таких двигунів зростає щорічно, налагоджене серійне виробництво.

В Україні діють сім вітроелектростанцій (ВЕС), оснащених власними вітроагрегатами. У 1998-1999 роках стали до ладу три нові ВЕС, вартість електроенергії на яких нижча, ніж на збудованих раніше.

Процес будівництва української вітроенергетики почався у 1996 році, коли була запроєктована Новоазовська ВЕС проектною потужністю 50 МВт. У 2000 році працювало 134 турбіни з 3500 запроєктованих та закладено близько 100 фундаментів під турбіни потужністю 100 кВт кожна. Фактична потужність станції при штаті 34 працівники – 14,5 МВт. Приблизно такий же штат співробітників буде на ВЕС, коли вона досягне проектної потужності. На Південмаші у Дніпропетровську будують турбіну потужністю 1,0 МВт, яка буде встановлена на Новоазовській ВЕС.

Німеччина є світовим лідером з використання енергії вітру. Тільки за перші 6 місяців 2001 року в ФРН було збудовано 673 нові вітрові електричні установки. Загальна кількість «вітряків» у Німеччині складає понад 10 тисяч, а їх загальна сукупна потужність досягла 6900 МВт. У Нижній Саксонії працює близько 2000 таких установок, які виробляють близько 8% електроенергії.

Розроблено проект, згідно з яким у 2004-2005 роках почалося будівництво чотирьох промислових вітрових парків у Балтійському морі і десятих – у Північному. Перші експериментальні станції з'явилися у морі на насипних островах у 2003 році. До 2010 року частка екологічно чистої енергії в енергетичному балансі Німеччини може зрости до 10 відсотків.

В Данії близько чверті електроенергії отримують на ВЕС.

Енергія води, як і енергія вітру, використовується людьми здавна як джерело механічної енергії, а починаючи з ХХ ст. і як джерело електроенергії. У світі побудована велика кількість гідроелектростанцій, які виробляють до 5% від загальної електроенергії, причому в деяких країнах частка електрики, виробленої на гідроелектростанціях, значно вища. В Україні, на Дніпрі, побудовано каскад з 6 гідроелектростанцій. Слід зазначити, що в останні роки будівництво гідроелектростанцій у світі значно скорочено внаслідок відсутності сприятливих умов.

В енергетичному комплексі України гідроелектростанції посідають третє місце після теплових та атомних. Сумарна встановлена потужність ГЕС України нині становить 8% від загальної потужності об'єднаної енергетичної системи країни. Середньорічний виробіток електроенергії гідроелектростанціями дорівнює 10,8 млрд. кВт-год. Встановлено, що економічні та технічні можливості використання гідроенергоресурсів України дорівнюють близько 20 млрд. кВт-год., а нині використовується не більше 50%. Основний використовуваний потенціал зосереджений на ГЕС Дніпровського каскаду (потужність – 3,8 ГВт, виробіток – 9,9 ГВт-год): Дніпровська ГЕС, Київська ГАЕС (гідроакумуюча), Ташлицька ГАЕС.

Окрім ГЕС і ГАЕС, в Україні нині експлуатуються 49 так званих малих ГЕС, які виробляють понад 200 млн. кВт·год електроенергії. Але вони мають недоліки: швидке зношення обладнання, пошкодження споруд напірного фонтана, замулення водосховищ, недостатнє використання засобів автоматики та контролю.

Подальший розвиток гідроенергетики потребує реконструкції і технічного вдосконалення гідровузлів. Заміну фізично застарілого обладнання слід здійснювати на сучасному рівні (з використанням засобів автоматизації та комп'ютеризації).

Енергія хвиль, яка виділяється при хвильовому русі води в океані, величезна. Середня хвиля висотою 3 м несе приблизно 90 кВт енергії на 1 м² узбережжя.

В Японії з 1978 р. працює плавуча електростанція, яка використовує енергію морських хвиль. Станція дозволяє отримувати і перетворювати енергію хвиль у камерах компресорного типу на енергію стиснутого повітря. Потім лопатки турбіни обертають електрогенератор. Сьогодні у світі вже близько 400 маяків і навігаційних буїв одержують живлення від хвильових енергетичних установок. В Індії від хвильової енергії працює плавучий маяк порту Мадрас. У Норвегії з 1985 р. діє перша у світі промислова хвильова станція потужністю 850 кВт. Енергоустановки такого типу економічно ефективні для малих населених пунктів на узбережжі океану.

Біомаса (деревина, сміття, і ін.). Щорічно приріст біомаси у світі оцінюється в 200 млрд. т в перерахунку на суху речовину, що енергетично еквівалентно 80 млрд. т нафти. Одним із джерел біомаси є ліси. При переробці деревини 3-4 млрд. т становлять відходи, енергетичний еквівалент яких складає 1,1-1,2 млрд. т нафти. Світова потреба в енергії складає тільки 12% енергії щорічного світового приросту біомаси. Частина і кількість біомаси, використовуваної для одержання енергії, постійно знижується, що можна пояснити порівняно низькою теплою згоряння біомаси внаслідок високого вмісту в ній води.

Все частіше як 8-20%-а добавка до звичайних бензинів для підвищення октанового числа використовується паливний етанол, а в деяких випадках – гідролізний спирт. Сировиною для одержання етанолу служать різні продукти природного біосинтезу. У Канаді для цього використовується зерно кукурудзи, з 1 т якої одержують 400 л етанолу і високопротеїновий корм для худоби. У Бразилії спирт одержують з особливого сорту тростини. Досвід використання етанолу як добавки до бензину є і в Україні.

Певне застосування в енергетиці можуть знайти сільськогосподарські відходи: солома, відходи життєдіяльності тварин і птиці тощо.

Лідером у використанні соломи як палива є Данія, де побудовано 8 000 фермерських установок потужністю 0,1-1,0 МВт, 62 теплові станції потужністю 1-10 МВт і 9 комбінованих теплоелектростанцій. Крім Данії, солону використовують Австрія, Швеція, Фінляндія і Франція. В Україні потенціал використання соломи складає 4,3 млн. т у.п. на рік (близько 2% витрат палива), однак її застосування вимагає значних капіталовкладень.

Біогаз, одержуваний з відходів життєдіяльності тварин і птиці, може замінити в Україні 6 млрд. м³ природного газу, однак для його одержання необхідні значні інвестиції, строк окупності яких складає 4-5 років. Китай проектує через кілька років довести виробництво біогазу до 100-120 млрд. м³.

Одним з перспективних джерел енергії є завалочний газ, що утворюється в ре-

зультаті розкладання органічної частини твердих побутових відходів в анаеробних умовах, що виникають невдовзі після їх санітарного поховання. Тільки в містах утворюється 400-450 млн. т твердих побутових відходів на рік. Вихід газу з теплою згоряння 17-20 МДж/м³ складає 100 м³/т твердих побутових відходів протягом 20 років зі швидкістю 5 м³/т на рік. Потенціал завалочного газу в країнах Європейського Союзу наближується до 9 млрд. м³/рік, у США – 13 млрд. м³/рік, в Україні – близько 1 млрд. м³ на рік.

Тепло морів і енергія припливів практично не використовуються як джерела енергії внаслідок низького питомого енергетичного потенціалу (малого перепаду температури води, малої амплітуди і значного часу протікання припливів і відливів). У світі побудовано кілька дослідних припливних електростанцій у зонах з максимальними висотами припливів, однак їх промислове будівництво найближчим часом не намічається. Великий обсяг проведених у світі досліджень з розробки способів концентрації низьких енергій дозволяє сподіватися на використання в майбутньому цих колосальних джерел енергії.

Геотермальна енергія (природне тепло Землі), акумульована в перших десяти кілометрах земної кори, за оцінкою МРЕК-ХІ досягає 137 трлн. т у.п., що в 10 разів перевищує геологічні ресурси усіх видів палива разом узятих.

З усіх видів геотермальної енергії мають найкращі економічні показники гідро-геотермальні ресурси – термальні води, пароводяні суміші і природна пара.

Гідрогеотермальні ресурси, які використовуються на сьогодні практично, складають лише 1% від загального теплового запасу надр. Досвід показав, що перспективними в цьому відношенні варто вважати райони, в яких зростання температури з глибиною відбувається досить інтенсивно, колекторські властивості гірських порід дозволяють одержувати з тріщин значні кількості нагрітої води чи пари, а склад мінеральної частини термальних вод не створює додаткових труднощів по боротьбі із солевідкладеннями і кородуванням устаткування.

Аналіз економічної доцільності широкого використання термальних вод показує, що їх варто застосовувати для опалення і гарячого водопостачання комунально-побутових, сільськогосподарських і промислових підприємств, для технологічних цілей, добування цінних хімічних компонентів тощо. Гідрогеотермальні ресурси, придатні для одержання електроенергії, складають 4% від загальних прогнозних запасів, тому їх використання в майбутньому варто пов'язувати з тепlopостачанням і теплофікацією місцевих об'єктів.

В Україні прогнозні експлуатаційні ресурси термальних вод за запасами тепла еквівалентні використанню близько 10 млн. т у.п. на рік.

Серед перспективних районів для пошуків і розвідки геотермальних ресурсів Донецький басейн.

Значні масштаби розвитку геотермальної енергетики в майбутньому можливі лише при одержанні теплової енергії безпосередньо з гірських порід (петрогеотермальна енергія). В цьому випадку теплоносій певного потенціалу утворюється в результаті теплообміну води, яка нагнітається при контакті у тріщині з високотемпературними гірськими породами в зоні природної чи штучно створеної проникності з наступним виведенням теплоносія на поверхню.

Мінімальна – технологічно прийнятна для виробництва електроенергії при існуючих технічних можливостях – температура гірських порід складає 150°C. Така температура гірських порід у межах України зафіксована на глибинах 3-10 км (у Донбасі – 4-6 км).

Відповідно до проведеної оцінки геологічні ресурси геотермальної енергії найбільш перспективних в Україні площ в інтервалі глибин 3-10 км складають близько 15 трлн. т у.п., до 7 км – 3 трлн. т у.п. У Дніпровсько-Донецькій западині і Донбасі прогнозні ресурси петрогеотермальної енергії в інтервалі глибин 4-10 км складають 9 трлн. т у.п., в тому числі до 7 км – 1,9 трлн. т у.п. Щільність ресурсів на технологічно доступних глибинах 4-5 км складає близько 7 млн. т у.п./км.

Гідротермальні родовища використовуються в ряді країн для вироблення електроенергії. Перше місце за виробленням електроенергії з гарячих гідротермальних джерел займає США. У долині Великих Гейзерів (штат Каліфорнія) на площі 52 км діє 15 установок, потужністю понад 900 МВт.

«Країна льодовиків», як називають Ісландію, ефективно використовує геотермальну енергію своїх надр. Тут відомо понад 700 термальних джерел, які виходять на земну поверхню. Близько 60% населення користується геотермальними водами для обігріву житлових приміщень, а в найближчому майбутньому планується довести це число до 80%. При середній температурі води 87°C річне споживання енергії гарячої води складає 15 млн. ГДж, що рівноцінно економії 500 тис. т кам'яного вугілля на рік. Крім того, ісландські теплиці, в яких вирощують овочі, фрукти, квіти і навіть банани, споживають щорічно до 150 тис. м³ гарячої води, тобто понад 1,5 млн. ГДж теплової енергії.

У таблиці 1.2 показані основні енергоресурси планети.

Таблиця 1.2 – Структура світового виробництва енергетичних ресурсів (млрд. т у.п./%)

Вид енергетичних ресурсів	1900	1920	1960	1980	1998
Вугілля	0,77/57,3	1,34/62,6	2,17/42,8	2,75/26,3	3,83/29,2
Нафта	0,03/2,3	0,14/6,5	1,32/26,1	4,36/41,7	4,5/34,3
Природний газ	0,01/0,8	0,03/1,4	0,58/11,4	1,90/18,2	1,85/14,1
Гідроенергія	0,01/0,8	0,03/1,4	0,30/5,9	0,63/6,0	0,7/5,3
Атомна енергія	0,50/37,8	-	-	0,22/2,1	1,4/10,7
Інші		0,60/28,1	0,70/13,8	0,60/15,7	0,8/6,1
Разом	1,32	2,14	5,07	10,46	13,10

З розвитком промисловості й енергетики, а також ростом їхньої технічної оснащеності, спочатку тверді горючі копалини, а потім нафта і природний газ ставали основними джерелами теплової енергії і вуглеводневої хімічної сировини. В сучасних умовах за прогнозом до кінця 2010-2020 років основним джерелом енергії буде хімічна енергія горючих копалин, і в меншій мірі – ядерна енергія АЕС.

Горючі копалини, які складають основну масу непоновлюваних джерел енергії, є предметом нашого подальшого детального розгляду.

1.1. Загальна характеристика паливно-енергетичної сировини та її роль в енергетиці

Паливно-енергетична сировина (ПЕС) відіграє важливу, якщо не ключову, роль у життєздатності будь-якої держави, тому що з нею пов'язані практично всі галузі економіки (структуру використання ПЕС в Україні наведено у таблиці 1.3), і, певно мірою, політична та економічна незалежність.

Україна належить до числа держав світу, які мають запаси всіх видів ПЕС (нафта, природний газ, вугілля, торф, уран та ін.), але ступінь забезпеченості запасами, їх видобуток та використання далеко не однакові, і в сумі вони не дають необхідний рівень енергетичної безпеки (власними енергоресурсами Україна забезпечує себе приблизно на 47%).

У світовій економіці при виробництві електроенергії використовують 80-85% викопної ПЕС. При цьому основним первинним енергоресурсом є викопне вугілля і його споживання у XXI ст. за найближчі 10-15 років збільшиться до 41%. Сьогодні вугілля є основою електроенергетики в ряді країн світу: в Польщі з нього виробляють 96% електроенергії, ПАР – 90, Австралії – 84, Китаї – 80, Чехії – 70, Індії – 68, США – 56%. Структура виробництва і частинне (в %) використання енергоресурсів на одержання одиниці електроенергії у 2006 р. в різних країнах наведена у табл. 1.3.

Таблиця 1.3 - Структура виробництва електроенергії у світі, 2006 р. (у %)

Країна	Млрд. кВт.годин на рік	Вугілля	Нафта	Газ	Атомна енергія	Гідроенергія	Інші види
США	4003,5	52,7	3,1	15,7	20,0	6,2	2,2
Франція	535,8	5,8	1,4	2,1	77,5	12,5	0,7
Німеччина	567,1	52,7	0,8	9,3	29,9	3,8	3,4
Англія	372,2	33,4	1,5	39,4	22,9	1,4	1,4
Італія	269,9	11,3	31,8	37,5	-	16,4	3,0
Іспанія	221,7	36,5	10,2	9,1	28,1	12,8	3,4
Україна	173,0	31,9	0,6	16,8	45,1	5,6	1,0
Швеція	145,9	2,1	1,2	0,3	39,3	54,1	3,0
Норвегія	142,4	0,1	-	0,1	-	99,5	0,3
Данія	36,2	46,0	12,2	24,3	-	0,1	17,4

Вугілля. Біля трьох століть, з початку промислової революції у Європі, головним енергоносієм у світі було викопне вугілля. Обсяг світового вуглевидобутку у XIX ст. збільшився більш ніж у 50 разів і склав 750 млн. т на рік. На початку XX ст. частка вугілля у світовому паливно-енергетичному балансі складала 94,4 %. У кінці 1960-х років ця частка скоротилася до 51%, але вугілля все ще переважало сукупне використання інших енергоносіїв. Обсяги видобутку і споживання вугілля збільшувалися протягом всього XX ст. (включення складають роки Другої світової війни).

У другій половині XX ст. вугілля активно витісняється і заміщується менш відходним рідким та газоподібним паливом, атомною та іншими видами енергії. Якщо у 1900 р. в структурі світового енергоспоживання нафта складала лише 3,8%, то з 1970 р. вона зайняла першу позицію, і у 2000 р. її частка досягла 34,1%, вугілля – 29,6%, газу –

26,5%. Нафта і газ в кінці XX ст. стали геополітичним фактором світової економіки, що суттєво виявилось і на початку XXI ст.

За даними Міжнародного енергетичного агентства (IEA) частка вугілля у продукуванні енергії в 2005 р. склала 25,3%, нафти – 35%, природного газу – 20,7%, ядерного палива – 6,3%, гідроресурсів – 2,2%. На вугілля припадає 40,3% світового виробництва електроенергії (на природний газ – 19,7%, на гідроресурси – 16%, ядерне паливо – 15,2%, нафту – 6,6%).

В історії вугільної промисловості Західної Європи у XX ст., а саме у період 1960-1980 рр. почалося скорочення видобутку вугілля, закриття нерентабельних шахт. У першому десятилітті XXI ст. суттєво скоротився вуглевидобуток у Великобританії та Німеччині, а у Бельгії, Нідерландах, Франції його припинено, на межі цього знаходиться Іспанія та ін. Але споживання вугілля в цих країнах практично не зменшилося. Скорочення видобутку вугілля відбувалося в багатьох країнах Східної Європи, зокрема, Польщі, Україні у 1990-х роках. Цей процес супроводжувався реструктуризацією вугільної промисловості із закриттям найменш продуктивних виробничих одиниць, особливо тих, де запаси вироблені.

Світовий видобуток вугілля у 2000 р. в порівнянні з 1900 р. зріс у 6 раз і склав 4535,7 млн. т, споживання вугілля за XX століття виросло з 700 до 3670 млн. т.у.п.

Починаючи з 2001 р. спостерігається тенденція зростання видобутку і споживання вугілля у багатьох країнах, які належать до великих експортерів та споживачів вугілля, а також у світі в цілому. Світовий обсяг споживання вугілля у 2005 р. склав 7475 млн. т, що на 44% вище ніж у 2001 р. (5263 млн. т). У Китаї за цей період споживання вугілля подвоїлося і досягло 2757 млн. т (проти 1383 млн. т), у США – 1567 млн. т (було 1060 млн. т), в Індії – 611 млн. т (360 млн. т).

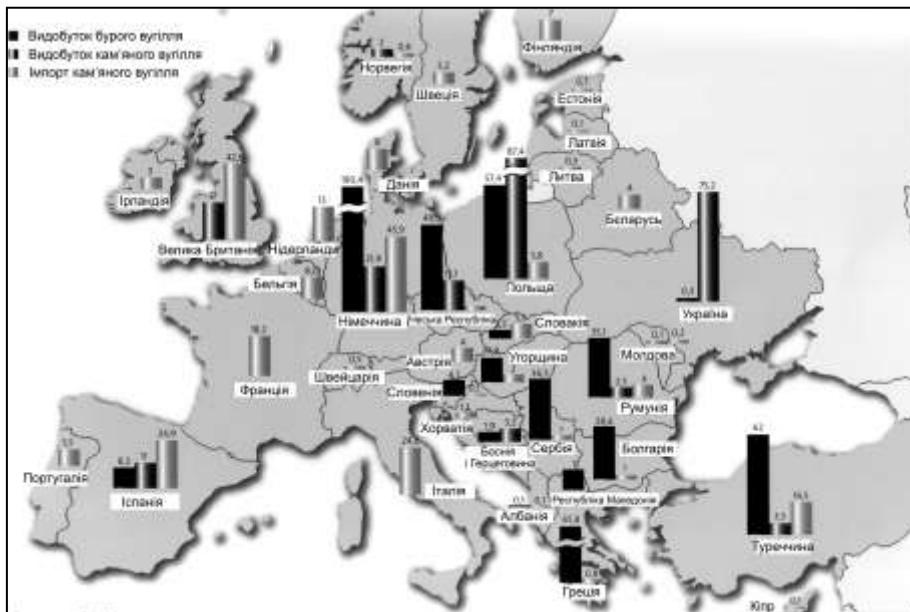


Рис. 1.1. - Видобуток та імпорт вугілля у країнах Європи

Найбільш довгостроковим енергоносієм є викопне вугілля, світові запаси якого перевищують запаси інших горючих копалин: частка вугілля складає понад 80%, наф-

ти і газу – 17%. Географічно ресурси викопного вугілля розповсюджені порівняно рівномірно у світі – вони розвідані більш ніж у 80 країнах. Ціна на вугілля нижча ніж на альтернативні енергоносії, воно зручне для транспортування на далекі відстані. Органічна речовина викопного вугілля є сировиною для одержання великої кількості різноманітних хімічних продуктів, включно з синтетичними заміниками рідкого палива (мазути, котельне і моторне паливо) та газу (газифікація вугілля). Відмітимо, що вугілля є основою двох технологічних ланцюгів: «вугілля – кокс – метал» та «вугілля – теплові електростанції – електроенергія». Все це свідчить про високу конкурентоздатність вугілля і як палива, і як сировини для коксохімічної та хімічної промисловості. Спеціалісти прогнозують вже у наступні десятиліття процес переорієнтації теплових електростанцій з природного газу на вугілля.

За даними компанії «Брітїш Петроліум» за сучасних обсягів видобутку достовірних запасів нафти вистачить на 41 рік, природного газу – на 65 років, вугілля – на 155 років. У США, де сконцентровано 27% світових запасів вугілля, – на 240 років. У табл. 1.4 показано перших 10 країн, які мають найбільші запаси вугілля.

Таблиця 1.4 – Запаси кам'яного і бурого вугілля в країнах світу (2008 р.)

Країна	Кам'яне вугілля, млн. т	Буре вугілля, млн. т	Всього, млн. т	У % від світових запасів	Забезпеченість запасами, роки
1. США	115891	134103	249994	25,4	252
2. Росія	49088	107922	157010	15,9	500
3. Китай	62200	52300	114500	11,6	82
4. Індія	82396	2000	84396	8,6	235
5. Австралія	42550	39540	82090	8,3	243
6. Німеччина	23000	43000	66000	6,7	317
7. ПАР	49520	-	49520	5,0	221
8. Україна	16274	17879	34153	3,5	412
9. Казахстан	31000	3000	34000	3,5	464
10. Польща	20300	1860	22160	2,3	138

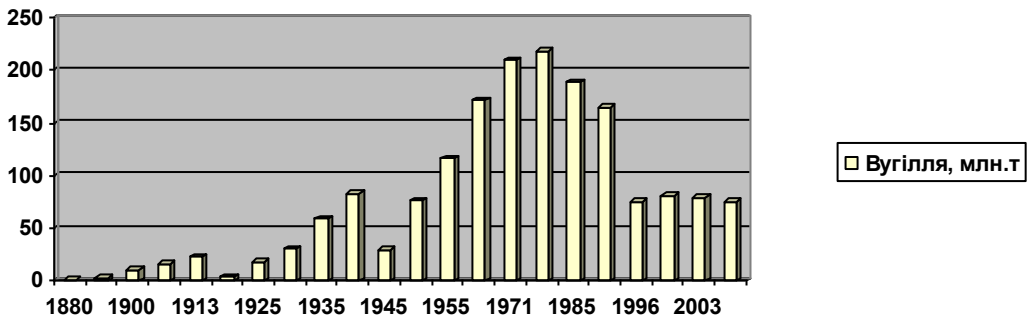
Вугілля в Україні

Вугілля є єдиним енергоносієм, розвідані запаси якого можуть забезпечити потреби енергетики і промисловості України у найближчі 300 років. При цьому, якщо в структурі світових запасів палива вугілля складає 67%, нафта – 18% і газ – 15%, то в Україні відповідно – 94,5%, 2% і 3,6%.

Вугільна промисловість України характеризується такими даними:

- В 1976 році обсяг видобутку вугілля в Україні дорівнював 218 млн. т, 1978 р. – 210,8; 1985 – 189; 1988 – 192; 1990 – 164,8; 1995 – 82,3; 1996 – 71,6; 1997 – 75,7; 1998 – 76,2; 1999 – 80; 2000 – 80,3; 2001 – 84 ; 2007 – 75,5 млн. т.
- Шахтний фонд на травень 2008 р. складав 160 шахт, з них 140 – державні. У 1991 р. нараховувалося 276 шахт.
- Виробнича потужність українських шахт у 2007 р. – 95 млн.т. вугілля на рік. У 1991 р. – 193 млн.т.
- Кількість діючих лав Міністерства вугільної промисловості України у 2007 р. – 253 , в т.ч. комплексно-механізованих – 143.

- Навантаження на очисний вибій: завдання 790-740 т/добу (2006-2007 рр.).
- Продуктивність праці робітника (2007 р.) – 21,9 т/місяць.
- Середня глибина розробки вугільних пластів – понад 720 м. До 20% шахт працюють на горизонтах 1000-1400 м.
 - Середня товщина вугільного пласта – близько 1 м. У Донбасі близько 85% вугілля укладено в пластах потужністю до 1,2 м.
 - Залягання пластів: полого (65%) і крутоспадне (35%).
 - Людський потенціал вугільної галузі. За 1992-2008 рр. чисельність працівників у галузі зменшилася на 640 тис. чол (74% загальної кількості) і в кінці 2008 р. складає близько 224 тис. чол.
 - Фактори небезпеки українських вугільних шахт: 90% шахт небезпечні за метаном, 60% – за вибухами вугільного пилу; 45% – за раптовими викидами; 22% – за самозайманням вугілля. У 2002 р. коефіцієнт травмування складав на 1 млн.т 26,7 осіб, коефіцієнт смертельного травматизму – 3,3 осіб. Кількість професійних захворювань – 56 тис. осіб. Крім того, для шахтного фонду характерне застаріле обладнання (99 шахт Донбасу були введені в експлуатацію у довоєнні часи, 80 % шахт працюють без реконструкції більш як 20 років).



Рік	Загальний видобуток, млн.т	Середня зольність вугілля, %	В т.ч. коксівне вугілля, млн.т	Середня зольність, %
1975	202,96	24,1	84,65	25,4
1980	215,13	32,9	88,36	33,0
1985	180,52	29,7	73,48	29,5
1990	155,53	29,7	66,92	29,7
1995	81,31	32,4	37,88	32,0
2000	79,18	36,9	38,1	36,2
2005	77,25	38,0	32,33	37,6
2007	75,54	38,5	28,48	36,0

Рис. 1.2. - Динаміка вуглевидобутку в Україні

Вугілля, яке видобувається в Україні, відрізняється низькою якістю: висока зольність, високий вміст сірки, натрію і хлору. Тому його попередньо переробляють на

понад 50 вуглезбагачувальних фабриках (2008 р.). Виробництво вугільного концентрату для коксування в Україні показано у табл. 1.5.

Таблиця 1.5 - Виробництво вугільного концентрату для коксування в Україні, млн. т

Марка вугілля	2006 р.	2007 р.	2008 р.	2009 р.	2010 р.
К	6,0	6,1	8,6	12,0	12,4
Ж	7,8	7,6	7,8	7,8	7,8
П	0,3	0,4	0,6	0,6	0,6
Г	5,5	4,5	7,4	7,4	7,4
Всього	19,6	18,6	24,4	27,8	28,2

У 2007 р. при виробництві 18,7 млн. т доменного коксу використано 28,1 млн. т вугільних концентратів, при цьому частка українського вугілля у шихті складала 66,5%, а 33,5% – імпортного вугілля (найбільше з Росії). У відповідності з планами виробництва чавуну в Україні очікується збільшення потреби в коксі і збільшення його виробництва. Це обумовлює збільшення потреби у вугільних концентратах для коксування – з 28 млн. т у 2007 р. до 41 млн. т у 2015 р.

Продуктивність праці у вугільній промисловості України удвічі нижча, ніж у Польщі і Німеччині, у 15 разів нижча, ніж у США. При досить схожих геологічних умовах видобутку на одного працюючого в Україні (при семиденному робочому тижні) у 1998 році вона склала 158 т, 270 т – у 2001 році, а в Західній Європі – понад 500 т (при шестиденному робочому тижні). У вуглепромисловому районі Пенсільванія (США) продуктивність праці складає близько 500 т на місяць.

Вугільні поклади Донбасу і Львівсько-Волинського басейнів вміщують близько 1 трлн. м³ метану. Щорічно шахти викидають з повітрям і газом дегазації шахт до 3 млрд. м³ метану. За рахунок газів вугільних родовищ можна отримувати декілька млрд. м³ метану.

Нафта і газ. За даними Геологічної служби США оцінка світових запасів природного газу має такий вигляд: Росія – 43 млрд. т нафтового еквівалента (н.е.), Іран – 19,8 н.е., Саудівська Аравія – 4,8; США – 4,25; Норвегія – 2,2; Канада – 1,75; Китай – 1,0; Великобританія – 0,65; Індія – 0,55 н.е.

Щодо запасів нафти з газоконденсатом Україна займає третє місце в Європі (без Росії), поступаючись тільки Великобританії та Норвегії, але рівень річного видобутку значно нижчий, ніж у багатьох інших країнах (рис. 1.2).

Причини цього:

- родовища вичерпані чи перебувають на завершальній стадії розробки;
- невисокий коефіцієнт вилучення (нафтовіддачі, газовіддачі);
- морально та фізично застарілий фонд експлуатаційних установок;
- великі глибини залягання нафтогазоносних пластів;
- низький дебіт видобувних свердловин (у 1999 р. середньорічний дебіт однієї нафтової свердловини в Україні складав всього 1,14 тис. т, що на один-два порядки нижче, ніж в основних нафтовидобувних країнах Європи і нижче середньосвітового показника більш, ніж у три рази).

На початку XXI ст. зріс світовий видобуток нафти та природного газу, який у 2005 р. відповідно склав 3,5 млрд. т та 3,1 трлн. м. куб. Пік видобутку нафти та приро-

дного газу прогнозується відповідно на 2010 і 2020 рр. Відповідно зростає і споживання ПЕС, структура якого для України наведена в табл. 1.6.

Таблиця 1.6 – Споживання паливно-енергетичної сировини галузями господарства України у 2000 р.

Споживання	Одиниця виміру	Всього	В тому числі, %				
			промисловість	сільське господарство	будівництво	транспорт	житлово-комунальне господарство
Всі види палива	млн. т у.п.	176,2	73,0	2,3	0,6	4,2	5,8
У тому числі:							
Вугілля	млн. т	63,3	92,6	0,2	0,2	0,6	0,3
Вугілля брикет	тис. т	143,4	8,8	0,1	0,0	0,1	0,1
Газ природний	млрд. м ³	68,4	57,8	0,4	0,2	6,5	12,3
Газ скраплений	тис. т	188,6	4,7	0,6	0,7	4,8	16,9
Нафта і газоконденсат	млн. т	9,4	99,7	0,0	0,3	0,0	0,0
Торф	тис. т	416,9	96,6	0,0	0,0	0,0	0,0

Проблеми з видобутком вітчизняної нафти і природного газу схожі. Роль природного газу у народному господарстві України особливо важлива: частка газу у первинному споживанні енергії – майже 43-45% (рис. 1.3), у два рази перевищує європейський (21%) та світовий (25%) рівні.

За обсягом споживання газу Україна займає п'яте місце у світі. Внутрішні потреби у природному газі власним видобутком задовольняються на 20-25%, у нафті з газоконденсатом – на 10-12%.

Резерви для збільшення видобутку нафти і газу в Україні є:

- залучення до розробки нових родовищ (із 261 родовища природного газу і 305 родовищ нафти з газоконденсатом експлуатуються відповідно 145 і 201);
- освоєння нових родовищ (у тому числі на шельфі Азовського та Чорного морів); близько 60% початкових видобувних ресурсів ще не розвідано;
- підвищення вилучення нафти і газу шляхом направленої буріння у продуктивних горизонтах та із застосуванням методів вимушеного вилучення за допомогою різних реагентів;
- інтенсифікація геологорозвідувальних робіт на нафту та газ і особливо пошуково-розвідувального глибокого буріння, яке в останнє десятиріччя різко скоротилося.

За рахунок впровадження в життя цих та інших заходів планується в найближчі 4-5 років забезпечити щорічний приріст видобутку нафти на 0,4-0,6 млн. т і газу на 2-3 млрд.м³. Усі заходи передбачені відповідними галузевими і державними програмами на період до 2010 і більш далеку перспективу.

Україна використовує до 100 млрд. м³ природного газу, Франція – 35, в той час як остання виробляє в 5 разів більше товарної продукції.

Газом Україна в майбутньому може забезпечити себе самостійно. Розвідка родовищ природного газу ведеться в Чорному морі, в Полтавській, Чернігівській і Харківській областях, у Карпатському регіоні. На дні Чорного моря знайдено газогідрати (20-25 трлн. м³).

По Україні прокладено близько 7000 км магістральних газопроводів, якими пе-

редають з Росії в Західну Європу понад 100 млрд. м³ газу на рік. За міжнародними нормами Україна повинна безкоштовно отримувати 15-20 млрд. м³ газу на рік.

В 1999 році Україна використала близько 76 млрд. м³ природного газу при видобуванні свого газу 18 млрд. м³ (23,6%). Природний газ складає близько 45% паливного балансу країни. Доведені запаси природного газу в Україні – 200 млрд.м³, за категоріями А+В+С₁ – 1 трлн. м³. На 2010 рік заплановано видобути 25-27 млрд. м³.

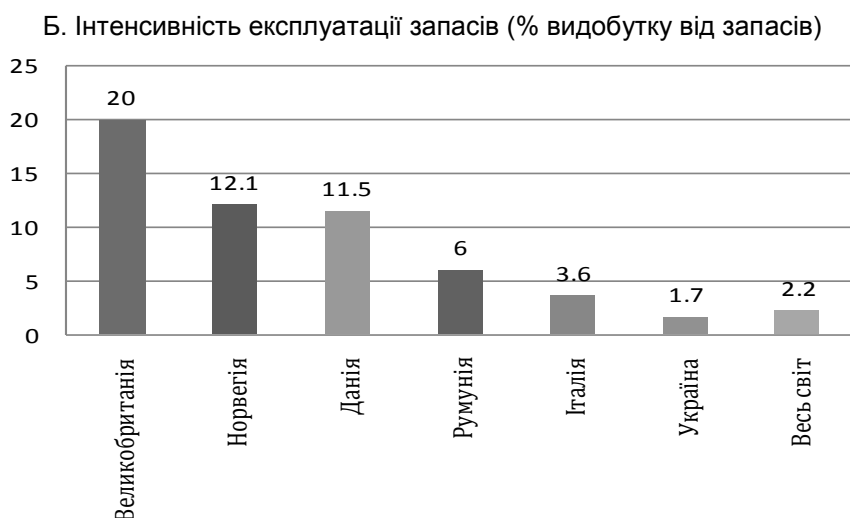
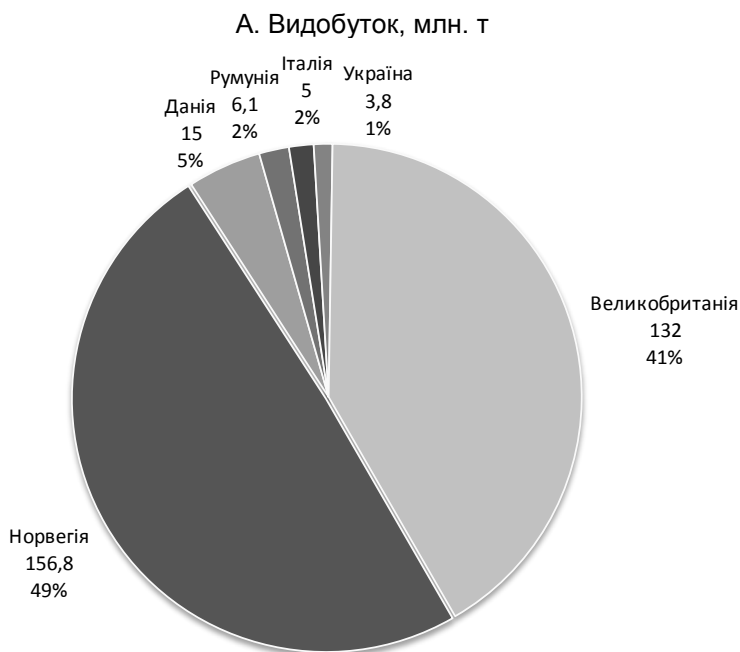


Рис. 1.3. – Співвідношення видобутку нафти (1999 р.) та інтенсивність відпрацювання запасів в основних нафтовидобувних країнах Європи і Україні (% видобутку від запасів)

Об'єм природного газу еквівалентний вартості за транзит в 1999 році склав 30,6 млрд. м³, що за тепловою цінністю відповідає понад 70% всього вугледобутку.

За розрахунками для забезпечення транспорту України на перспективу потрібно до 10 млн. т бензину та дизельного палива, або 25 млн. т сирової нафти, для хімічної промисловості – 10-15 млн. т нафти. Максимальний рівень видобутку 6-8 млн. т, зараз виробляється близько 4 млн. т.

Для виробництва моторного палива Україна може використовувати коксовий газ, при утилізації якого можна отримати декілька мільйонів тонн моторного палива. Тільки на Авдіївському коксохімічному заводі за рахунок утилізації коксового газу можна виробляти 350 тис. т на рік метанолу, або 150 тис. т бензину.

В майбутньому в Україні є можливість переобладнати на стиснений природний газ близько 300 тисяч транспортних одиниць, що дозволить щорічно замінити природним газом 2,4 млн. т рідких моторних палив, що дозволить зменшити їх еквівалентно до 3,4 млрд. м³ природного газу, тобто 4,5% від рівня їх використання.

Уран. Серед непоновлюваних джерел енергії ядерна є «наймолодшою». Її використання було почато в 50-і роки ХХ століття, однак уже зараз вона відіграє істотну роль у забезпеченні електроенергією провідних країн світу. В електроенергетиці України генеруюча потужність атомних електростанцій (АЕС) складає 24,5%. В критичні зимові періоди на частку АЕС припадає понад 40% електроенергії, яка виробляється в Україні. Частка виробленої електроенергії АЕС у загальному обсязі отриманої енергії склала в Україні: 1990 р. – 24,5%; 1991 р. – 27,1%; 1992 р. – 28,4%; 1993 р. – 32,9%; 1994 р. – 34,2%. У 1997 році загальне споживання первинних ресурсів в Україні, включаючи атомну і гідроенергетику, а також моторне паливо, склало 209,6 млн. т у.п., в тому числі котельно-грубого палива (вугілля, газ, мазут) 161,5 млн. т у.п. У Франції понад 75% електроенергії виробляється на АЕС, у США – 20%, в Англії і Бельгії – близько 60%, Фінляндії – 27%. Запаси порівняно дешевого урану для АЕС на планеті дорівнюють приблизно 4 млн. т, і вони можуть бути вичерпані, як і нафта, за 25-30 років. В США працює 103 АЕС, розробляються плани будівництва принаймні 2 АЕС до кінця цього десятиріччя.

У кінці першого десятиріччя ХХІ ст. світова атомна енергія, яку виробляють понад 30 країн, має добрі перспективи – планується її широкомасштабний розвиток, зокрема побудова від 300 до 600 нових атомних реакторів вже до 2025 р.

Продовжуються дослідження термоядерного синтезу. У 2006 р. країни Євросоюзу, Росії, США, Японії, Південної Кореї узгодили будівництво експериментального міжнародного термоядерного реактора (ТЯР) на півдні Франції із закінченням робіт до 2037-2040 рр.

Атомна енергетика в Україні

При наявності в Україні п'яти атомних електростанцій потужністю 11800 МВт (на 01.01.2000), уран відіграє значну роль у забезпеченні країни електроенергією. Його частка у виробництві електроенергії, в порівнянні з іншими енергоносіями, постійно зростає. Так у 2000 р. АЕС виробили 45,1% електроенергії і майже зрівнялись з часткою ТЕС (рис. 1.4.), на яких 19 млн. кВт потужностей із 36 вимагають ремонту чи реконструкції.

Як видно з таблиці 1.7 коефіцієнт корисної дії АЕС у 2,7 рази вищий, ніж на гідроелектростанціях, і у 2,9 рази, ніж на теплових, а рентабельність роботи «Енергоатом»

України в 2001 р. перевищує 100 %. Все сказане свідчить про те, що атомна енергетика в Україні займає провідні позиції і надійної альтернативи їй поки що немає.

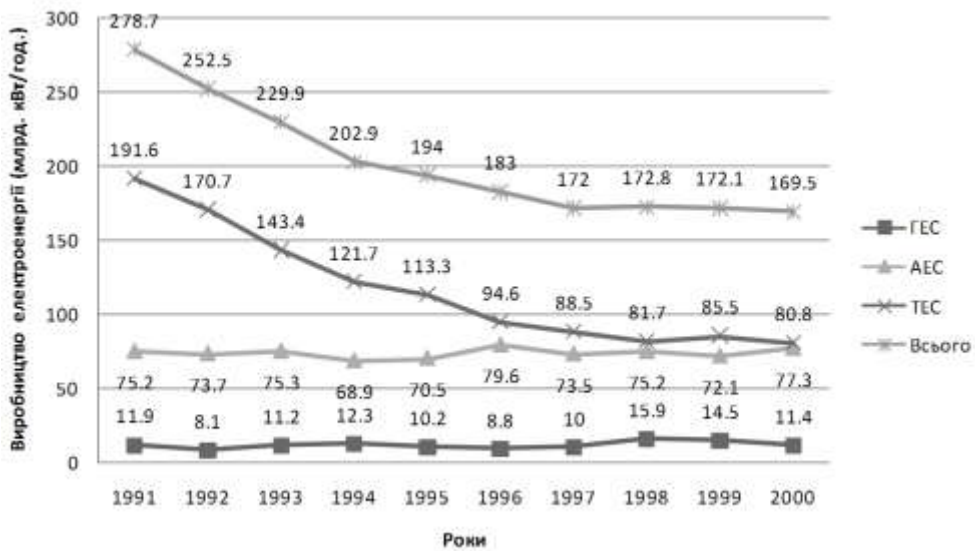


Рис. 1.4. – Виробництво електроенергії в Україні за видами енергоносіїв (млрд. кВт/год.)

Таблиця 1.7 – Виробництво електроенергії в Україні у 2000 р.

Виробництво електроенергії	Всього електростанцій		У тому числі					
			гідроелектростанції		теплові		атомні	
	Потужність, млн. кВт	Виробництво електроенергії, млрд. кВт. год.	Потужність, млн. кВт	Виробництво електроенергії, млрд. кВт. год.	Потужність, млн. кВт	Виробництво електроенергії, млрд. кВт. год.	Потужність, млн. кВт	Виробництво електроенергії, млрд. кВт. год.
Всього в 2000 р.	52,8	169,5	4,7	11,4	36,3	80,8	11,8	77,3
У млрд. кВт. год. на 1 млн. потужності електростанцій	1	3,21	1	2,43	1	2,23	1	6,55

Розвіданими запасами урану Україна забезпечена на багато десятиліть. Після того, як буде остаточно вирішене питання з налагодженням власного виробництва тепловидільних елементів (ТВЕЛів), а вирішення його знаходиться у практичній площині, Україна може бути незалежною від зовнішніх факторів у виробництві принаймні половини річного обсягу електроенергії за рахунок АЕС.

2. Вуглець і вуглецеві матеріали

2.1. Характеристика вуглецю

Вуглець (Carboneum) С – хімічний елемент, атомний номер 6. Відносна атомна маса 12,011, електронегативність: 2,6; температура плавлення 3550° С (згоряє), температура кипіння 4800°С, густина (графіт) – 2,25 г/см³. Кількість власних мінералів вуглецю – 112; дуже велика кількість органічних сполук вуглецю – вуглеводнів та їх похідних.

Вуглець знаходиться в природі як у вільному стані так і у вигляді сполук. Він дуже поширений в земній корі, а також у космосі; на Сонці він посідає четверте місце після водню, гелію та кисню.

Порівняно з середнім вмістом в земній корі, людство у надзвичайно великій кількості видобуває вуглець із надр (вугілля, нафта, природний газ), тому що ці копалини є основним джерелом енергії.

Вуглець складає приблизно 0,5% від маси земної кори (близько $1 \cdot 10^{17}$ т). Колообіг вуглецю, як і будь-якого іншого елемента, відбувається за великим і малим циклами. Великий (геологічний) колообіг пов'язаний з хімічним вивітрюванням вуглецю літосфери і виносом в океан карбонатів вивержених порід з подальшим метаморфізмом і виділенням вуглекислоти у атмосферу.

Біологічний колообіг вуглецю пов'язаний з життєдіяльністю організмів. Вуглець, що міститься у вигляді CO₂ в атмосфері ($23,5 \cdot 10^{11}$ т), служить сировиною для фотосинтезу рослин. Частина вуглецю у вигляді CO₂ повертається в атмосферу при розкладанні рослин, а інша частина накопичується у вигляді мертвої органіки, наприклад, покладів вугілля і торфу, продуктів процесу фотосинтезу рослин минулих геологічних епох.

Основна маса вуглецю акумульована в карбонатних відкладах дна океану ($1,3 \cdot 10^{16}$ т), кристалічних породах ($1,0 \cdot 10^{16}$ т), кам'яному вугіллі і нафті ($3,4 \cdot 10^{15}$ т). Саме цей вуглець бере участь у повільному геологічному колообігу. Життя на Землі і газовий баланс атмосфери підтримуються відносно невеликою кількістю вуглецю, що бере участь у малому колообігу і міститься в тканинах рослин ($5 \cdot 10^{11}$ т) і тварин ($5 \cdot 10^9$ т).

Органогенні породи (біоліти) поділяються на дві групи – каустобіоліти (горючі копалини) і акаустобіоліти (негорючі породи: крейда, вапняк, корали).

У природі вуглець зустрічається й у вільному стані, і у вигляді сполук – головним чином солей вугільної кислоти (крейда, вапняк, мармур). Багато вуглецю містять кам'яне і буре вугілля, торф. Вуглець входить до складу нафти, природного газу, повітря, рослин, організму людини і тварин. На відміну від кисню й азоту, вуглець при звичайних умовах, крім вуглецевих каркасних структур, не утворює молекул, у нього атомні кристалічні ґратки, що пов'язано з чотиривалентністю вуглецю. Різні способи утворення атомами вуглецю чотирьох зв'язків обумовлюють існування різних алотропних модифікацій з дуже різними фізичними властивостями. Порядок взаємного розташування атомів вуглецю в цих речовинах істотно різний. Елементарна природа вугле-

цю встановлена А. Лавуазьє наприкінці 1780-х років.

Міжнародна назва походить від латинського *carbo* – вугілля, пов'язаного з давнім коренем *kar* – вогонь.

Відомо 15 ізотопів вуглецю, з яких суттєву роль у природі відіграють три. Два з них є стабільними, а один – радіоактивним з періодом напіврозпаду 5730 років.

Електронні орбіталі атома вуглецю можуть мати різну геометрію, в залежності від ступеню їх гібридизації. Існує три основні геометричні структури атома вуглецю:

– тетраедрична, утворюється при змішуванні одного *s*- та трьох *p*-електронів (sp^3 -гібридизація). Атом вуглецю знаходиться у центрі тетраедра, пов'язаний чотирма еквівалентними σ -зв'язками з атомами вуглецю, або іншими, у вершинах тетраедра. Такій геометрії атома вуглецю відповідають алотропні модифікації вуглецю алмаз і лонсдейліт. Таку гібридизацію має вуглець, наприклад, в метані та інших вуглеводнях.

– тригональна, утворюється при змішуванні одного *s*- та двох *p*-електронів (sp^2 -гібридизація). Атом вуглецю має три рівноцінні σ -зв'язки, розташовані в одній площині під кутом 120° один до одного. Четвертий електрон утворює хмарку, витягнену в напрямку, перпендикулярному до площини sp^2 , і слабкий π -зв'язок з сусідніми атомами. Така геометрія вуглецю характерна для графіту, фенолу та ін.

– діагональна, утворюється при змішуванні одного *s*- та одного *p*-електронів (sp -гібридизація). При цьому дві електронні хмарки витягнені у одному напрямку і мають вигляд несиметричних гантелей. Два інших *p*-електрона дають π -зв'язки. Вуглець з такою геометрією атома утворює алотропну модифікацію – карбін.

Основні модифікації вуглецю – алмаз і графіт. За нормальних умов термодинамічно стійким є тільки графіт, а алмаз та інші форми є метастабільними. При високих тисках і відносно низьких температурах (близько 1200 К) з високо орієнтованого графіту утворюється гексагональна модифікація вуглецю з кристалічними ґратками типу вюртциту – лонсдейліт. Лонсдейліт знайдено також в метеоритах.

Більшість сполук вуглецю, і насамперед вуглеводні, мають чітко визначений характер ковалентних сполук. Наявність одинарних, подвійних та потрійних зв'язків атомів С між собою, здатність утворювати стійкі ланцюги та цикли із атомів С обумовлюють існування величезної кількості сполук, які вивчає органічна хімія.

Вуглець належить до найважливіших елементів, як і водень, кисень, кремній та інші, які визначили специфіку механізмів концентрації протопланетної речовини, її фазової трансформації і привели до формування сучасного геохімічного та мінералогічного і навіть біологічного та соціального вигляду нашої планети.

Тільки завдяки вуглецю з його здатністю утворювати величезну кількість хімічних сполук зародилося та розвивається життя. Продуктом біохімічної екоеволюції вуглецю та інших елементів стала біосфера – унікальне планетарне утворення.

На сьогодні розрізняють вісім алотропних модифікацій вуглецю: алмаз, графіт, карбін, фулерен, лонсдейліт, вуглецеві нанотрубки, графен та аморфний вуглець (рис. 1.5). Графіт і алмаз давно були виявлені в природі, пізніше були розроблені шляхи їх синтезу, тоді як фулерен, карбін і лонсдейліт отримані в лабораторіях в останні десятиліття, а дані про їх наявність у природі іноді заперечуються. Зовнішній вигляд, фізичні і хімічні властивості цих модифікацій дуже відмінні, незважаючи на те, що в їх утворенні беруть участь ті самі атоми. Таке явище – дія зв'язків, що з'єднують атоми

вуглецю в молекулах розглянутих речовин.

У незбудженому стані, що практично не зустрічається в сполуках, електронна конфігурація атома С $1s^2 2s^2 2p^2$. При утворенні міжатомних зв'язків у молекулах відбувається гібридизація електронів зовнішньої оболонки за типом sp^3 в алмазі і лонсдейлиту, sp^2 у графіті, графені і фулеренах та sp – у карбінах. Відзначимо, що sp^2 -гібридизовані атоми вуглецю у графіті та графені (моноатомний шар вуглецю із гексагональною структурою зі специфічними властивостями) утворюють нескінченні площини, які складаються з правильних шестикутників (гексагонів), а у фулеренах утворюють замкнуті оболонки, включаючи цілком визначену кількість атомів.

Вуглець може утворювати сполуки, перебуваючи у ступені окиснення +4 і –4. Відома єдина сполука, де вуглець формально двовалентний зі ступенем окиснення +2. Це оксид вуглецю (II). В усіх випадках вуглець, як правило, чотиривалентний. Це характерно і для кремнію.

Вуглець і кремній займають особливе місце серед інших хімічних елементів. На основі вуглецю побудовані молекули живих організмів. Кремній – один з головних елементів, які утворюють земну кору.

Вуглець у вигляді сажі, коксу, деревного вугілля, кісткового вугілля знаходить широке застосування. Кокс використовують у металургії. Деревне вугілля також застосовують у металургії, при виготовленні чорного пороху і як адсорбент. Піроліз тваринних решток або кісток дає тваринне чи кісткове вугілля. Це вугілля має велику питому поверхню, високу здатність поглинати гази і розчинені речовини. Якщо тваринне і кісткове вугілля обробити паром, то поверхня їх, а отже, і поглинальна здатність значно зростають. Таке оброблене вугілля називають активованим. Активоване вугілля застосовують для очищення спирту (від сивушних масел), цукру й інших речовин.

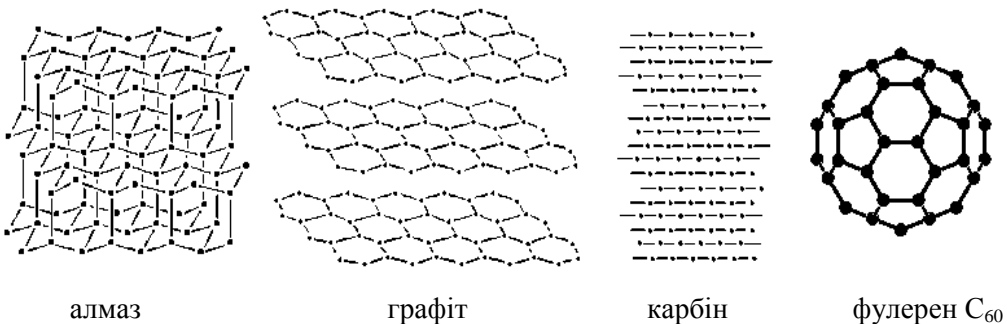


Рис. 1.5. - Основні модифікації вуглецю

2.2. Алотропні форми вуглецю

2.2.1. Алмаз

Це найчистіший вуглець у кристалічному вигляді. У 1694 р. флорентійські академіки намагалися сплавити кілька малих алмазів в один великий. Алмази жевріли як розпечене вугілля і, нарешті, згоріли.

Кристалічні ґратки алмазу складаються з атомів вуглецю, з'єднаних між собою лише міцними ковалентними σ -зв'язками, що утворені за рахунок перекривання sp^3 -гібридних орбіталей атомів вуглецю і розташовані, отже, під тетраедричними кутами.

Ограновані прозорі алмази називають діамантами. Одиницею маси дорогоцінних каменів, в тому числі і алмазів, є карат. До початку XX століття в різних країнах використовувалися карати різної величини. В 1914 році було введено єдиний метричний карат, який дорівнює 200 мг.

Однак на виготовлення ювелірних виробів йде незначна кількість алмазів (15%). Основна частина їх використовується в техніці: алмазний пилю – для шліфування твердих матеріалів, тонкого заточення токарських різців; алмазні стовпчики – в бурильній справі.

Кристали алмазу мають октаедричну форму, кожен атом кристалічних ґраток розташований у центрі тетраедра з інших атомів вуглецю. Усі відстані між атомами однакові (0,15445 нм), як і кути між зв'язками ($109,5^\circ$) (рисунок 1.6). Кристали алмазу безбарвні, відрізняються високим показником заломлення і твердістю.

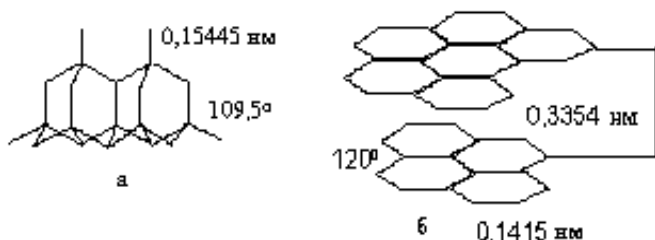


Рис. 1.6. - Структура кристалів алмазу (а) і графіту (б)

Головні відмінні властивості алмазу – найвища серед мінералів твердість, найвища теплопровідність серед усіх твердих тіл, великі показники заломлення та сильна дисперсія. Алмаз у природному вигляді не вважається красивим. Краси алмазові надає огранка, яка створює умови для багаторазових внутрішніх відбиттів.

Алмази вперше знайшли застосування в Індії, а в Бразилії ці коштовні камені набули комерційного значення в 1725 році.

Алмаз – рідкісний, але разом з тим досить поширений мінерал. Промислові родовища алмазів відомі на всіх континентах, крім Антарктиди. Відомо декілька видів родовищ алмазів. Вже кілька тисяч років тому алмази в промислових масштабах добувалися в розсипних родовищах. Тільки у кінці XIX століття, коли вперше було відкрито алмазоносні кімберлітові трубки, стало зрозуміло, що алмази не утворюються у річкових відкладах.

Відомі метеоритні алмази, позаземного, можливо, досонячного походження. Алмази також утворюються при ударному метаморфізмі при падінні метеоритів (північ Сибіру), при метаморфізмі надвисоких тисків (Казахстан).

І імпактні, і метаморфічні алмази іноді утворюють досить масштабні родовища з великими запасами, але в цих типах родовищ алмази настільки дрібні, що не мають промислової цінності.

Промислові родовища алмазів пов'язані з кімберлітовими і лампроїтовими трубками. Основні родовища цього типу відомі в Африці, Росії, Австралії та Канаді.

В Росії перший алмаз було знайдено в 1829 році в Пермській губернії (копальня Хрестовоздвиженська). В Сибіру перший алмаз було знайдено в 1897 році (Єнісейськ). Розмір його становив 2/3 карата. Наступний алмаз було виявлено в Сибіру в 1948 році.

Більшість природних алмазів безбарвні, але бувають камені найрізноманітніших кольорів та відтінків. Найчастіше зустрічаються алмази зі слабким жовтуватим відтінком, а також зеленкуваті. В родовищах Південної Африки трапляються бурі алмази; за рахунок значних домішок аморфного вуглецю вони можуть набувати цілковито чорного кольору. Рожеві, рубіново-червоні та сині алмази дуже рідкісні. Щодо алмазів сапфірово-синього кольору, то це – явище виняткове, і цінуються вони дуже високо. Поверхня алмазів з найдавніших родовищ (вік яких перевищує 1 млрд. років) має зелене забарвлення, яке зникає при механічній обробці кристалу. Алмаз з чистою поверхнею гідрофобний, тобто не змочується водою. Більша частина алмазів зустрічається в природі у вигляді окремих добре сформованих кристалів або їх уламків. Переважають октаедри, ромбододекаедри та куби, а також їх комбінації. Це кристали з рівними плоскими гранями. Іноді зустрічаються кривогранні, округлі кристали, в деяких родовищах вони навіть переважають. Часто кристали алмазу зростаються, або ніби проростають один в одного, утворюючи відповідно так звані двійники зростання і проростання. Зазвичай розміри алмазних зерен – від часток міліметра до 0,5–1 см в поперечнику, але зустрічаються і дуже крупні кристали.

Зараз існує багато класифікацій алмазів, базованих на різних принципах. Деякі фірми використовують класифікації, в основу яких покладені якість і цінність алмазів. За якістю виділяють 9 категорій природної алмазної сировини. До категорій 1 і 2 віднесено ювелірні алмази, до решти – різні сорти технічних.

2.2.2. Лонсдейліт

В останні роки на Місяці, а потім і на Землі було знайдено незвичайний чорний алмаз – лонсдейліт, який має структуру графіту, а властивості алмаза. Лонсдейліт – алотропна гексагональна модифікація вуглецю з кристалічними ґратками типу вюртциту. Густина 3,51 г/см³.

Лонсдейліт і алмаз мають тетраедричну геометрію електронних орбіталей атомів вуглецю, яка утворюється при зміщенні одного s- і трьох p- елементів (sp³-гібридизації). Атом вуглецю розташований у центрі тетраедра і пов'язаний чотирма зв'язками з атомами вуглецю, або іншими в вершинах тетраедра.

Структура алмазу і лонсдейліту відрізняється тим, що атоми алмазу, які знаходяться на другій сфері, що оточує вихідний атом, утворюють архімедів кубооктаедр, куб з відрізнаними кутами. В структурі лонсдейліту атоми другої координаційної сфери утворюють так званий гексагональний кубооктаедр, який утворюється з архімедового обертання його нижньої половини на 180°.

Для того, щоб атоми вуглецю мали однакове оточення в перших двох координаційних сферах, вони творять одну з цих структур. У цьому випадку будуть утворюватися монокристали.

Якщо атоми вуглецю можуть побудувати зв'язки лише в першій координаційній сфері (тобто утворити тільки правильні тетраедри), то виникають змішані структу-

ри, в яких шари алмазу будуть чергуватися з шарами лонсдейліту. Це має місце, наприклад, у так званих двійниках, в яких два кристали алмазу з'єднані між собою по шару лонсдейліту.

Лонсдейліт утворюється при високому тиску і відносно низьких температурах (близько 1200 К) з високо орієнтованого графіту.

Великі залягання лонсдейліту знайдено в Поському кратері на Північному сході Росії.

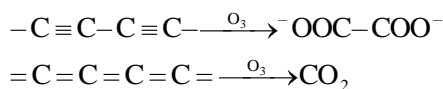
2.2.3. Карбін

Карбін є лінійною формою вуглецю, він відкритий понад тридцять років тому. На початку 60-х років радянські хіміки В.В.Коршак, О.М.Сладков і В.І.Касаточкін каталітичним окисненням ацетилену синтезували одновимірний полімер вуглецю і назвали його карбіном (корінь «карб» від *carboneum*, а закінчення «ін» прийняте в органічній хімії для речовин, молекули яких містять потрійні зв'язки). Атоми вуглецю з'єднані в ланцюжок одинарними і потрійними зв'язками, які чергуються. Зовнішній вигляд карбіну: чорний дрібнодисперсний порошок, має напівпровідникові властивості.

Завдяки властивостям цієї структури їй пророкують широке застосування у майбутньому в мікроелектроніці, оптиці, мікрохвильовій і електричній технології, зокрема, у джерелах струму, у медицині. В усіх цих галузях ключове значення має висока стабільність фізичних і хімічних властивостей. У зв'язку з цим викликає інтерес зміна поверхні карбіну в атмосфері повітря протягом кількох років після синтезу, а також його модифікація в умовах надвисокого вакууму. Електропровідність карбіну помітно зростає при освітленні. На цьому засновані перші практичні кроки по використанню нового матеріалу у техніці. Карбінові фотоелементи надійні аж до 500°C, перевершуючи інші подібні прилади.

В карбіні спостерігається лінійне розташування атомів, у вигляді ланцюжків. Він має дві модифікації: з кумульованими зв'язками $=C=C=C=$ (β -карбін) і полііновими зв'язками $-C \equiv C-C \equiv C-$ (α -карбін).

Ці модифікації розрізняються за продуктами озонування.



Має властивості напівпровідника. Відомо кілька форм карбіну, які відрізняються кількістю атомів в елементарній комірці, розміром комірок та густиною (1,9–3,3 г/см³). Карбін одержано штучно окиснювальною дегідрополіконденсацією ацетилену, дією лазерного випромінювання на графіт, із вуглеводнів або CCl₄ в низькотемпературній плазмі.

В природі карбін зустрічається у вигляді мінералу чаоїту – білі прожилки та вкраплення в графіті.

Історія хімії знає чимало прикладів, коли яку-небудь речовину, отриману в лабораторії, знаходили потім у природі. Так сталося і з карбіном.

У журналі «*Science*» було опубліковане повідомлення, що в кратері Піс, розта-

шованому недалеко від Мюнхена, науковці знайшли мінерал, який складається практично з чистого вуглецю. Його структура нітрохи не нагадувала ні алмаз, ні графіт. А от з карбіном у нього багато спільного, і насамперед – однакова структура елементарної комірки. Правда, параметри граней ґраток різні, проте величини їх кратні. Крім того, речовина з кратера Ріс сірого кольору. Такі розбіжності легко пояснюються хоча б з того погляду, що порівнювані сполуки – полімери, властивості яких значною мірою залежать від ступеня полімеризації. До того ж, якщо це не алмаз і не графіт, то йому нічим бути, крім як природним карбіном.

Так воно і виявилось. Дифракція рентгенівських променів у вуглеці, знайденому в Баварії, і у вуглеці, синтезованому в лабораторії, практично однакова. До речі, нещодавно російські вчені з графіту за допомогою лазерного променя ідентифікували мікрочастинки білого карбіну. Науковці спробували перетворити карбін на алмаз за перевіреною на графіті схемою, але марно. Утім, так воно і мало бути. Адже теоретичні розрахунки свідчать про найбільшу термодинамічну стійкість нової форми елементарного вуглецю. Крім того, очікується, що ниткоподібні кристали карбіну виявляться найбільш міцними матеріалами на Землі.

2.2.4. Графіт та графен

Графіт (від грецького «*grapho*» – пишу) – одна з основних алотропних модифікацій вуглецю. Має багатшарову структуру. Добре проводить електричний струм. На відміну від алмазу, має низьку твердість. Природний графіт містить 10-12% домішок. Має сірий колір з металічним блиском. Неплавкий, стійкий до нагріву у відсутності повітря. Шари слабо хвилясті, майже плоскі, складаються з шестикутних кілець атомів вуглецю. Шари можуть по-різному розташовуватися один щодо одного, утворюючи цілий ряд політипів, з симетрією від гексагональної сингонії до тригональної.

Графіт являє собою жирну на дотик речовину, густина його 2,17-2,3 г/см³, на повітрі не займається навіть при сильному розжарюванні, а в кисні горить, утворюючи СО₂.

Як і в алмазі, у графіті кожен атом вуглецю утворює чотири зв'язки. Однак ці зв'язки не однакові. Три з них є σ -зв'язками, утвореними в результаті перекривання sp^2 -орбіталей атомів вуглецю. Усі вони розташовуються в одній площині під кутом 120°, утворюючи безперервну плоску сітку, що складається з правильних шестикутників, у кутах яких знаходяться атоми вуглецю. Четвертий π -зв'язок утворюється за рахунок перекривання пелюсток p -орбіталей вище і нижче площини, у якій розташовані атоми вуглецю, π -зв'язок утворює суцільну електронну хмару по всьому шару атомів вуглецю, як і у випадку металічного зв'язку. Вуглецеві шари у графіті пов'язані дуже слабкими силами міжмолекулярної взаємодії. Ці особливості будови графіту зумовлюють такі його властивості, як електропровідність, шаруватість тощо.

Графіт, якщо розглядати його ідеалізовану структуру, являє собою безперервний ряд шарів, рівнобіжних основній площині, що складаються з гексагонально пов'язаних один з одним атомів вуглецю (рис. 1.6). За взаємним зсувом цих шарів у площині розрізняють гексагональну і ромбоєдричну форми. У гексагональній формі шари чергуються за схемою А-В-А-В..., а в ромбоєдричній – за схемою А-В-С-А-В-С... Зміщення шарів у ромбоєдричній формі може досягати в природних графітах 30%, у штучних практично

не зустрічається. Відстань між будь-якими сусідніми атомами вуглецю в площині шару дорівнює 0,1415 нм, між сусідніми шарами – 0,3354 нм.

Така будова приводить до анізотропії фізичних властивостей графіту в напрямках рівнобіжному і перпендикулярному зламу.

Описана структура характерна для монокристалу графіту. Реальні тіла складаються з безлічі ділянок упорядкованості вуглецевих атомів, що мають скінченні розміри, які відрізняються на кілька порядків для різних зразків вуглецевих тіл графітової чи графітоподібної структури. Структура їх може наближуватися до ідеальних ґраток графіту чи відрізнятися від них як за рахунок зміщень усередині шарів, так і за рахунок порушень їх чергування. Такі ділянки упорядкованості називаються кристалітами і мають власні геометричні характеристики: L_a , L_c – середні діаметр і висота кристаліту, d_{002} – середня відстань між зломами у кристаліті. Ці величини визначаються за допомогою рентгенографічного аналізу. Крім того, у реальних графітових тілах є деяка кількість неупорядкованих атомів (аморфний вуглець), що займають простір між кристалітами чи впроваджені між шарами. Ці атоми можуть знаходитися в sp -, sp^2 - чи sp^3 -гібридному стані.

Особливість будови кристалічних ґраток графіту, включаючи наявність вільних електронів, зумовлює його фізичні властивості: низьку твердість, низький коефіцієнт тертя, високу електропровідність, близьку до металів, металічний блиск, непрозорість та ін. Важливе промислове значення мають також висока теплопровідність, вогнестійкість, хімічна твердість, гідрофобність, виключно висока жирність і пластичність, висока здатність утворювати тонкі плівки на твердих поверхнях.

Графіт кристалізується в гексагональній сингонії; його шарувата кристалічна структура характеризується міцним ковалентним гомеополярним зв'язком атомів вуглецю в межах шару, і слабким міжшаровим молекулярним зв'язком.

Електропровідність алотропних модифікацій вуглецю дуже відрізняється за абсолютною величиною. Алмаз є діелектриком, причому його електроопір однаковий в усіх напрямках кристала. Це пов'язано з тим, що усі валентні електрони входять у чотири рівноцінні σ -зв'язки, а вільні π -електрони, що утворюють хмарку, відсутні.

На відміну від алмазу в монокристалі графіту є σ -зв'язки і π -електронні хмарки, що утворюють електронні шари, паралельні моношарам вуглецевих атомів, і зумовлюють електропровідність металічного типу в напрямку, паралельному шарам. У перпендикулярному щодо них напрямку графіт поводить себе як напівпровідник, провідність якого визначається позитивними дірками. У зв'язку з цим електропровідність графіту в паралельному напрямку приблизно на два-три порядки перевищує провідність у перпендикулярному.

У полікристалічних вуглецевих матеріалах загальна провідність визначається двома складовими: електропровідністю кристалітів, металічних за своїм типом, і провідністю аморфного вуглецю-напівпровідника. Цим зумовлена екстремальна залежність електропровідності багатьох вуглеграфітових матеріалів від температури: електроопір напівпровідника з ростом температури падає, а металу – росте. Тому існує мінімум температурної залежності опору, причому його положення зсувається до більш низьких температур при удосконаленні кристалічної структури зразка. Таким чином, за положенням екстремуму можна судити про ступінь наближення структури до ідеальної графітової.

У монокристалі графіту тепло переноситься, головним чином, уздовж шарів атомів вуглецю, що приводить до анізотропії теплопровідності. Електропровідність і теплопровідність графіту мають різну природу. Остання визначається тепловими коливаннями ґраток монокристалу. Коливанню ґраток, яке квантується, ставлять у відповідність рух квазічастинок – фононів. Рух фононів у кристалі подібний до руху молекул ідеального газу в замкнутому об'ємі і підкоряється таким же кінетичним законам ірностіям. Фононна провідність цілком визначає теплопровідність графіту в напрямку, перпендикулярному шарам. У напрямку паралельному шарам, перенесення тепла здійснюється і носіями заряду.

Як для ізотропного алмазу, так і для анізотропного графіту температурна залежність теплопровідності має максимум, положення і рівень якого визначається низкою не до кінця з'ясованих факторів, зокрема, розміром зразка, величиною й орієнтацією в ньому кристалітів та ін. Положення максимуму теплопровідності природного графіту – у межах $T=120-200$ К.

Існує встановлений емпіричним шляхом зв'язок між теплопровідністю й електропровідністю графіту. При температурах, близьких до кімнатних, він виражається рівнянням:

$$\lambda \cdot \rho = \text{const},$$

де ρ – електроопір, λ – теплопровідність.

Класична теорія теплоємності дає її значення для кристалів при досить високих температурах приблизно 25 Дж/(моль·К). У випадку графітів величина теплоємності відповідає теоретичній в температурному інтервалі $2200-3200$ К. Потім вона починає рости за експонентним законом. Це зростання пояснюють збільшенням кількості вакансій у кристалічних ґраток, що виникають за рахунок випаровування графіту.

Теплове розширення графіту анізотропне, як і багато його інших фізичних властивостей. Анізотропія характеризується відношенням коефіцієнтів розширення зразка у паралельному і перпендикулярному напрямках зламу. Це відношення для різних графітів – у межах від 1 до 30.

Графіт і алмаз можуть за певних умов переходити один в одного. Інформацію про термодинамічні параметри, при яких стабільні кристалічні модифікації вуглецю, дає діаграма стану вуглецю. При її складанні були досліджені умови рівноваги між різними фазами, зокрема, були обчислені рівноважні температури і тиски для системи «графіт-алмаз»:

T, К	0	298	400	500	600	700	800	900	1000	1100
p, ГПа	1,35	1,61	1,82	2,05	2,30	2,60	2,85	3,15	3,40	3,70

При температурах понад 1200 К крива рівноваги може бути представлена так:

$$p = 0,7 + 0,0027T.$$

При атмосферному тиску і високих температурах графіт сублімується, не переходячи в рідкий стан, але при високих тисках і температурах він плавиться, що було встановлено за стрибком електроопору, приблизно при $T=4000$ К і $p=10$ МПа. Точка рівноваги графіт-алмаз-розплав знаходиться у межах $T=4000-4200$ К і $p=12,5-13,5$ ГПа.

При тиску, близькому до атмосферного, фаза алмазу термодинамічно менш

стійка, ніж фаза графіту. Однак існує можливість одержувати алмаз в умовах його термодинамічної нестабільності, синтезуючи алмаз з газової фази. Цей процес протікає відповідно до правила Оствальда, коли можливий ряд перетворень від нестійкого стану (вуглець газової фази) до найбільш стійкого (графіт) через проміжні (зокрема алмаз). На одному з етапів процес може бути зупинений. Для спрямування його у бік алмазу діють наступним чином. Проводять піроліз вуглецевого газу (ацетилен, метан та ін.) у реакційній посудині з підкладкою з кристалів алмазу. На гранях такого кристала надлишок атомів вуглецю з газової фази виділяється у тверду, «орієнтуючись» на вже наявні кристалічні ґратки.

Це так званий епітаксіальний синтез речовини. Синтез метастабільної фази повинен проводитися при точному дотриманні умов процесу. Якщо швидкість виділення вуглецю в результаті піролізу буде занадто велика, то енергетична вигода від утворення більш стабільного графіту буде перевищувати дію кристалічних ґраток, поверхня алмазу буде вкрита шаром графіту, і утворення алмазу припиниться. Так можна одержати не більше 10 алмазних шарів. Процес алмазоутворення може бути відновлений після видалення графіту з підкладки шляхом обробки його воднем. Кілька циклів обробки алмазної підкладки вуглеводневим газом і воднем дозволяють практично подвоїти її масу.

Сьогодні графіт одержують штучним шляхом – прожарюванням суміші піску і подрібненого антрациту чи коксу в електричних печах. Штучний графіт відрізняється винятковою чистотою і м'якістю, тому цінується вище за природний.

Графіт одержують також нагріванням суміші коксу до 2800° С; із газоподібних вуглеводнів при температурі 1400-1500° С в вакуумі з подальшим нагріванням утвореного піровуглецю до температури 2500-3000° С під тиском 50 МПа (утворений продукт – пірографіт).

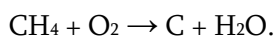
Графіт використовується для виготовлення олівців, тугоплавких тиглів, електродів, мастильних матеріалів, як сповільнювач у ядерних реакторах.

На території країн СНД родовища графіту знайдено в Східному Сибіру, на Алтаї й в Україні.

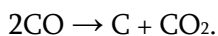
Особливості кристалічної структури графіту і мала величина сил зчеплення між його шарами зумовлюють ковзання шарів один щодо одного навіть при малих значеннях напруг зсуву в напрямку ковзання. Це дозволяє використовувати вуглеграфітові матеріали як антифрикційні за рахунок низьких сил зчеплення між дотичними поверхнями. З іншого боку, відсутність міцних міжшарових зв'язків у графіті полегшує відділення його частинок від деталей, що труться. Це обумовлює зменшення їх зносу.

В природі існує три джерела вуглецю як вихідного матеріалу для утворення графіту: магматичні еманції, карбонатні породи та органічні залишки серед осадових порід.

Вважається, що при високих температурах може відбуватися розклад метану:

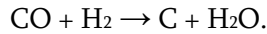


При температурі 750°С може розкладатися оксид вуглецю (реакція Будуара):

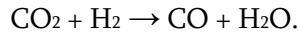


В умовах надлишку водню при температурах нижче 650° С оксид вуглецю може

відновлюватися згідно з реакцією:

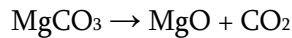
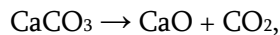


За цих умов можливе відновлення вуглекислого газу до оксиду вуглецю:

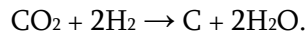


Оксид вуглецю в свою чергу або розкладається, або відновлюється шляхом взаємодії з воднем, утворюючи вільний вуглець. Всі ці реакції можуть здійснюватися за глибинних умов при високих температурах, відображаючи можливий механізм формування власне магматичних накопичень кристалічного графіту.

Карбонатні породи в зоні контакту з інтрузіями переходять в скарни. При цьому відбувається дисоціація молекул карбонатів:



з утворенням силікатів кальцію та магнію (діоксиду, тремоліту, гранатів, воластоніту, скаполіту та ін.). Утворений вуглекислий газ при високих температурах і наявності водню може відновлюватися до вуглецю:



Також може відбуватися асиміляція карбонатних порід інтродуючою магмою зі збагаченням її вуглецем.

Таким чином, карбонатні породи можуть обумовити появу концентрацій кристалічного графіту скарнового та магматичного генезису.

Органічні залишки осадових порід при метаморфізмі можуть перетворюватися на графіт. По мірі зростання ступеню метаморфізму за певних умов органічний вуглець переходить спочатку в аморфний графіт, потім, через низку проміжних різновидів, – у кристалічний. Мінімальна температура утворення графітової фази близько 400°C. Якщо утворення графіту відбувалося за рахунок розсіяної вуглецевої речовини, то в результаті регіонального метаморфізму могли виникнути графітові гнейси з високоякісним лускатим графітом. В разі сконцентрованої вихідної вуглецевої речовини (пласти вугілля та горючих сланців) можливе утворення аморфного графіту зі збереженням текстур вихідних порід, локальних неографічених ділянок і домішок інших мінералів.

Тверда вуглецева речовина часто вважається малорухомих компонентом порід в процесі регіонального метаморфізму і метасоматозу. Ряд фактів, однак, вказує на участь частини її в процесах міграції і перерозподілу. Свідченням цього є присутність графіту в пегматитових кварцових і карбонатних жилах, в ендоконтактних зонах інтрузій, а також причетність деякого об'єму вуглецевої речовини в асоціації з пізніми рудними і жильними мінералами до структур епігенетичного типу.

В природі графіт зустрічається у вигляді розсіяних лусок або їх листуватих агрегатів (кристалічний лускатий графіт), щільних зернистих агрегатів (кристалічний кусковий графіт), або щільних прихованокристалічних мас (аморфний графіт). Крім того, в промисловості все ширше використовується штучний (коксівий, доменний, ретортний) графіт, який спеціально виробляють із відходів антрациту, нафтового коксу, а

також з відходів доменного виробництва.

Лускаті графіти за діаметром кристалів розподіляються на крупнолускаті (0,1-1,0 мм) та дрібнолускаті (0,001-0,1 мм). В кусковому графіті розмір кристалів той же, що і в дрібнолускатому, однак вони не орієнтовані, що ускладнює розщеплення агрегату та зсуви при деформації. Розмір зерен в аморфному графіті менше 0,001 мм. Штучний графіт за якістю приблизно відповідає лускатому і щільнокристалічному, відрізняючись більшою чистотою і меншою кристалічністю. Визначені природні різновиди графіту не бувають бездоганно чистими. Вони містять домішки мінералів-супутників, а також вуглецю, що не перетворився на графіт.

Незважаючи на наявність значних власне магматичних, пегматитових та скарнових родовищ високоякісного кристалічного графіту, основне значення в світовому балансі графітової сировини мають метаморфогенні родовища, представлені тілами вкраплених руд лускатого графіту в гнейсах, кристалічних сланцях та інших, як правило, докембрійських, метаморфічних утвореннях, а також шаровими покладами та лінзами переважно аморфного графіту.

В цілому можна говорити про три найголовніші світові геолого-промислові типи родовищ графіту:

1. Неправильні тіла, лінзи, штоки та жили багатих руд щільнокристалічного графіту у магматичних, пегматитових, скарнових і метаморфічних кристалічних породах. Це родовища США, Індії, Бразилії, Японії, Норвегії, Шрі-Ланки, а також Ботогольське родовище в Росії.

2. Пластові поклади та лінзи метаморфічних вкраплених руд лускатого графіту в глибокометаморфізованих породах переважно докембрійського віку. В складі цього типу – родовища Українського щита (Заваліївське та ін.) в Україні, родовища Уралу, Карелії, Чехії, США (штати Нью-Йорк, Пенсільванія, Алабама, Техас), острова Мадагаскар та ін.

3. Пластові поклади та лінзи багатих руд прихованокристалічного (аморфного) графіту в стратифікованих осадових товщах різного віку, утворені за рахунок контактного метаморфізму вугільних пластів та бітумів. Прикладами цього типу є родовища Тунгуського басейну в Росії, штату Сонора в Мексиці, Австрії, республіки Корея та КНДР.

Численні промислові залягання лускатого графіту української графітоносною провінції пов'язані з архейськими утвореннями Тетерево-Бузької серії у складі Українського кристалічного масиву. Ця серія складена дуже дислокованими амфіболітами, амфіболовими, плагіоклазовими, піроксеновими і гранатовими гнейсами, кварцитами і кристалічними вапняками. В межах провінції виділяють три рудних райони: Прибузький (по ріках Тетерев і Буг), Криворізький (по ріці Інгулець) і Приазовський (вздовж узбережжя Азовського моря).

Всі родовища провінції мають велику промислову цінність, завдяки високій якості графіту, великим масштабам оруднення, легкості збагачення руд і можливості відкритої розробки.

Заваліївське родовище, розташоване на лівому березі річки Південний Буг в Кіровоградській області, є типовим представником цієї провінції. Центральна частина складки складається з кристалічних вапняків та кварцитів. Потужність вапняків 500 м, кварцитів – 20-50 м. Нижче по розрізу знаходяться графітоносні гнейси (продуктивна товща), потужність яких не витримана: в північному крилі вона сягає 250 м, а в півден-

ному різко зменшується до 15 м. Графіт в рудах крупнолускатий (розмір від 0,1 до 2 мм), середній вміст 6-10%. Іноді луска графіту об'єднується в плямисті скупчення – агрегати. Крім графіту, в складі руд присутні кварц, польовий шпат, невелика кількість гранату, кальциту, апатиту, циркону тощо.

Руди родовища збагачуються флотацією з одержанням концентрату, що містить 85-90% графіту високої якості і має зольність не вище 10-15%. За своїми розвіданими запасами та масштабом видобування родовище є одним з найбільших на території СНД.

Графен – одна з нещодавно одержаних алотропних форм вуглецю, яка являє собою моноатомний шар вуглецю з гексагональною будовою. Графен схожий за структурою на окремих атомний шар у структурі графіту і по суті є двомірним кристалом вуглецю. Без опори він згортається у нанотрубки вуглецю, але на підкладці стабільний. Відкритий у 2004 р. Андре Геймом (Манчестерський університет, Великобританія) разом з групою російських вчених. Характерною для графену є зонна структура із законом дисперсії аналогічним до закону дисперсії релятивістських квантових частинок.

2.3. Вуглецеві каркасні структури

2.3.1. Фулерени

Термін "фулерен" застосовують до широкого класу алотропних модифікацій вуглецю, що поєднані ковалентним зв'язком у сферичну молекулу, де кожен атом вуглецю пов'язаний із трьома іншими, утворюючи пентагони та гексагони на поверхнях. Найбільша молекула фулерену складається із 560 атомів вуглецю. Найбільш вивченою молекулою фулерену є молекула C_{60} , бо вона є також і найбільш стійкою.

Історія відкриття фулерену незвичайна. В 1973 р. радянські вчені Д. А. Бочвар і Е. Н. Гальперн опублікували результати квантово-хімічних розрахунків, з яких випливало, що повинна існувати стійка форма вуглецю, яка містить у молекулі 60 вуглецевих атомів і не має ніяких замісників. В тій же статті була запропонована форма такої гіпотетичної молекули. Висновки цієї роботи здавалися в той час зовсім фантастичними. Ніхто не міг собі уявити, що така молекула може існувати, і тим більше – не уявлявся спосіб її одержання. Ця теоретична робота трохи випередила свій час і була спочатку просто забута.

У 1980-х рр. астрофізичні дослідження дозволили встановити, що в спектрах деяких зірок, так званих «червоних гігантів», наявні смуги, що вказують на існування чисто вуглецевих молекул різного розміру.

У 1985 р. західні вчені Г.Крото і Р.Смоллі почали проводити дослідження вже в «земних» умовах. Вони вивчали мас-спектри парів графіту, отриманих під ударом лазерного променя, і знайшли, що в спектрах є два сигнали, інтенсивність яких набагато вища, ніж усіх інших. Сигнали відповідали масам 720 і 840, що вказувало на існування великих агрегатів з вуглецевих атомів – C_{60} і C_{70} . Мас-спектри дозволяють установити лише молекулярну масу частинки і не більш того, однак цього виявилось досить, щоб фантазія вчених запрацювала. У підсумку була запропонована структура багатогранника, зібраного з п'яти – і шестикутників. Це було точне повторення структури, запропонованої 12 років тому Бочваром і Гальперном.

Свою назву фулерени отримали за прізвиськом архітектора Бакмінстера Фулера, який сконструював купол і павільйон США на виставці у Монреалі у 1967 році у вигляді сполучених пентагонів та гексагонів. Однак заради справедливості необхідно відмітити, що подібна форма є серед популярних форм Архімеда. Окрім того, збережена дерев'яна модель такої форми, яку виконав Леонардо да Вінчі, а Ейлер отримав формулу для різних поверхонь:

$$\sum N_n \cdot (6 - n) = 12 \cdot s$$

де n – розмірність багатокутника, N_n – кількість багатокутників розмірності n , s – характеристика кривизни поверхні. Оскільки $s = 1$ для кулі і $s = 0$ для площини, то із формули випливає, що для утворення сферичної поверхні необхідно 12 пентагонів ($n = 5$) та довільна кількість гексагонів ($n = 6$).

Класичним вважається фулерен, що складається з 60 атомів вуглецю. Він має сферичну будову, на поверхні якої шестичленні кільця зв'язані між собою п'ятичленними циклами.

Якийсь час фулерен був доступний лише в кількостях, достатніх для спектральних досліджень, але не хімічних. Одержати фулерен у помітних кількостях вдалося Д.Хаффману і В.Кретчмеру, що провели випарювання графіту за допомогою електричної дуги в атмосфері гелію. Сажа, що утворюється в цьому процесі, була проекстрагована бензолом. З розчину виділили сполуки, що мають суміш C_{60} і C_{70} . Друга сполука утворюється в кількостях, приблизно в шість разів менших, ніж перша, і тому основна маса досліджень проводиться з C_{60} . Описаний спосіб одержання фулерену з тими чи іншими технологічними варіаціями на сьогодні все ще єдиний. Вміст фулеренів у сажі, яка утворюється, досягає 44%. Існують схеми синтезу фулерену засобами органічної хімії, але вони поки що не реалізовані. У каталогах хімічних реактивів речовина C_{60} має назву бакмінстерфулерен, хіміки частіше називають його просто фулереном. Є й інша образна назва – футболен. Подібність з покриттям футбольного м'яча очевидна. Існує ще гібрид обох назв – бакібол. Відкриття фулерену буквально приголомшило хіміків. Здавалося, що про елементарний вуглець відомо практично усе. Від інших алотропних модифікацій вуглецю фулерен відрізняється насамперед тим, що це індивідуальні кінцеві молекули, що мають замкнуту форму. Фулерен, на відміну від відомих раніше трьох форм вуглецю, розчинний в органічних розчинниках (бензол, гексан, сірковуглець). З розчинів фулерен кристалізується у вигляді дрібних темно-коричневих кристалів. Для рентгеноструктурного аналізу вони не придатні, тому що через сферичну форму молекул їхня структура неупорядкована. Побачити молекулу фулерену «на власні очі» вдалося далеко не відразу, лише після того, як був отриманий продукт взаємодії фулерену з тетроксидом осмію OsO_4 у присутності третбутилпіридину, який добре кристалізується.

Чотиривалентність вуглецю у формулі фулерену повністю виконується. Правильніше зображувати фулерен у вигляді каркасу з простими короткими зв'язками, що чергуються, але частіше застосовують спрощене зображення, де каркас складається з одинарних рисок.

Ще одна незвичайна структурна особливість фулерену полягає в тому, що його молекула має внутрішню порожнину, діаметр якої приблизно 0,5 нм. Зовнішній діаметр самої молекули 0,71 нм. Внутрішній діаметр, природно, менший зовнішнього,

оскільки атоми вуглецю і їхні електронні оболонки теж мають певний розмір.

Фулерен – винятково стійка сполука. У кристалічному вигляді він не реагує з киснем повітря, стійкий до дії кислот і лугів, не плавиться до температури 360 °С. Хімічні властивості відповідають згаданим вище структурним особливостям – фулерен не вступає в реакції, характерні для ароматичних сполук. Неможливі реакції заміщення, тому що в атомів вуглецю немає ніяких бічних замісників. Достатня кількість ізольованих кратних зв'язків дозволяє вважати фулерен поліолефіновою системою. Для нього найбільш типовим є приєднання по кратному зв'язку.

Фулерен є яскраво вираженим акцептором електронів і при дії сильних відновників (лужні метали) може приймати до шести електронів, утворюючи аніон C_{60}^{6-} . Крім того, він легко приєднує нуклеофіли і вільні радикали. При відновленні лужними металами (наприклад, цезієм чи рубідієм) відбувається перенесення електрона від атома металу до фулерену. Сполуки, що утворюються, мають низькотемпературну надпровідність, критична температура появи надпровідності – 33 К.

Для фулерену є ще одна можливість утворювати сполуки, використовуючи внутрішню порожнину вуглецевої кулі, діаметр якої достатній, щоб у ній міг розміститися атом металу чи невелика молекула. Таким чином, відкривається шлях до одержання хімічних сполук зовсім нового типу, де атом механічно утримується усередині замкнутого середовища.

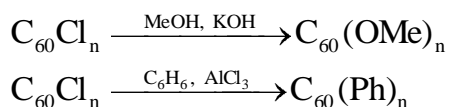
Спосіб введення атома металу у внутрішню порожнину фулерену практично не відрізняється від способу одержання самого фулерену. Графіт перед випаровуванням просочують солями металів. У продуктах реакції виявлені сполуки складу $C_{60}La$, $C_{60}Y$, $C_{60}U$. Усередину заздалегідь сформованої порожнини крізь стінку удалося поки ввести лише атом гелію (завдяки його невеликим розмірам) шляхом бомбардування фулерена іонами гелію в газовій фазі.

Родинні сполуки й аналоги фулерена поки що нечисленні. Найвідоміший аналог – C_{70} – був отриманий практично одночасно з C_{60} . Одержання його в чистому вигляді пов'язане з великими труднощами, тому він вивчений менше. За формою він близький до еліпсоїда, і через злегка витягнену форму одержав назву «регбібол». Таким чином, продовжений стиль назв фулерена C_{60} (футболен, бакібол). Розміри осей еліпсоїда 0,788 і 0,682 нм. Нагадаємо, що у фулерена C_{60} усі вершини еквівалентні, а зв'язки між ними тільки двох типів (прості і подвійні). У регбіболі є вершини п'яти типів, наприклад, вершини, де сходяться три шестикутні грані. Довжина зв'язку має вісім значень в інтервалі 0,138–0,146 нм. Таким чином, розставити однозначно в структурі подвійні і прості зв'язки неможливо. На подовжених кінцях яйцеподібної молекули знаходяться дві п'ятикутні грані. До них примикають найбільш реакційноздатні зв'язки, за властивостями близькі до кратних. Особливу групу утворюють так звані фулеренові трубки – тубулени, які являють собою порожні циліндричні утворення, зібрані з шестикутників, і мають, як правило, на кінці сферичну кришку, що включає п'ятикутні грані.

За кімнатної температури фулерени C_{60} – C_{70} не реагують із такими молекулами: оксид азоту, кисень, оксид сірки. Попри це, зафіксовано ряд нових хімічних реакцій із фулеренами. Отримано і охарактеризовано найпростіший фулерен із однією молекулою водню $C_{60}H_2$. Синтезовані галогенопохідні фулеренів. Прямим приєднанням флу-

ору отримана серія $C_{60}F_x$ та $C_{70}F_y$ де x менший або дорівнює 48, а y менший або дорівнює 56. Проведене хлорування та бромовання фулеренів. Хлорування проводиться у нагрітих до 250°C трубках. Як правило, приєднується 24 атоми хлору. За температури 400°C поліхлорфулерени дехлоруються у вихідний фулерен.

Хлор фулерену можна замінити. Наприклад, проведені реакції:



Хімія фулеренів багатопланова та широка, тому треба згадати про ще два аспекти. Виконано введення C_{60} у полімер, як ковалентно-зв'язану сполуку. Це реакція із ксиленовим бірадикалом. Полімер нерозчинний, має сітчасту будову із відношенням ксилену до C_{60} як 3,4:1.

Виконано введення атомів металів у фулерен. Для подібних частинок запропонована відповідна символіка: для атомів металів у фулерені C_nM , а для атомів металів ззовні – MC_{60} . У наш час у фулерени введено більшу частину атомів різних металів. Перше отримання таких частинок було засновано на лазерному випаровуванні сумішей солей лантану та графіту. У високотемпературній плазмі іони лантану відновлювалися до атома та включалися в порожнину фулерену під час його формування.

Отримано ряд аддуктів фулерену із металами типу M_xC_{60} . Інтерес до цих сполук обумовлюється тим, що одна з перших сполук K_xC_{60} мала надпровідність. Для сполуки K_3C_{60} надпровідність спостерігали за температури 19,3 К, а для плівки $Cs_xRb_yC_{60}$ – 30 К. Зроблено висновок, що надпровідність подібних сполук визначається щільністю стану рівня Фермі. Інша інтерпретація явища заснована на досліджах із Ca_xC_{60} , Sr_xC_{60} , K_6C_{60} , Ca_3C_{60} і пов'язана із віддачею електрона від металу до фулерену.

На основі фулеренів утворені не тільки сполуки, що мають надпровідність, а й сполуки, що за об'ємним модулем пружності та твердості перевищують алмази. Матеріали синтезовані із фулеренів C_{60} , C_{70} із застосуванням тиску в 13 ГПа за температури до 1600°C .

Поряд із введенням металів у фулерен C_{60} , за високої температури (650°C) та тиску (3000 атм.) виконано введення інертних газів та невеликих молекул. Розроблено ряд хімічних методів відкриття у фулеренів різних за розміром вікон. Отримання відкритих фулеренів дозволило визначити енергію активації реакції і константу рівноваги процесу введення в них та виділення з них гелію. Енергія активації виділення гелію з фулеренів дорівнює 95,5 Дж/моль. У інтервалі температур 50 – 60°C константа рівноваги слабо залежить від температури, що свідчить про невелику енергію зв'язку гелію із фулереном та про еквівалентність бар'єру входу та виходу He у модифікований фулерен. Передбачається, що енергія активації залежить від розмірів "вікна" у фулерені.

На прикладі фулеренів із атомами металів у внутрішній частині $M@C_{82}$ ($M=V, La, Ce$) проведено порівняння реакційної можливості катіонів та аніонів. Частинок $M@C_{82}$ отримували випаровуванням у дузі, окиснення та відновлення проводили із розчину 1,2 – дихлорбензолу, як реагент для вивчення хімічної активності використовували 1,1,2,2 – тетраокис (2,4,6 – триметилфеніл) – 1,2 дисиліран. Встановлено, що позитивно заряджені фулерени типу $[M@C_{82}]^+$ легко реагують із дисиліраном, а негативно заряджені типу $[M@C_{82}]^-$ у цю ре-

акцію не вступають. Різниця у реакційній здатності пов'язана із електрофільністю металфулерену, по відношенню до дисилірану, вона збільшується окисненням та зменшується відновленням, тобто реактивністю $M@C_{82}$ можна керувати шляхом іонізації фулерену.

У 1999 році японсько-російському колективу з Міжнародного центра досліджень матеріалів (Японія) вдалося знайти багатошарові фулерени. Вони були отримані із сажі, шляхом лазерного піролізу бензолу. Сажу протягом години випалювали за температури 3000°C у атмосфері аргону. Після прокалювання у вакуумі за температури 1600°C була отримана плівка осаду, яка складалася з молекул фулерену діаметром $8,1 \text{ \AA}$ та $11,9 \text{ \AA}$, що відповідає C_{80} та C_{180} . Як видно з фотографії, отриманої за допомогою електронного мікроскопа, є молекули, що складаються з кількох шарів. На рис. 1.7 можна побачити два їх різновиди: подвійну сферу діаметром 14 \AA та потрійну кулю діаметром 20 \AA . Це, на думку авторів досліджу, перше спостереження вкладених один в одного фулеренів. Якщо розрахувати діаметри молекул, то виходить, що в першому випадку це C_{60} всередині C_{240} , а в другому – C_{80} та C_{240} , вкладені, як матрьошки, в C_{560} . Такі багатошарові фулерени – новий вид вуглецевих кластерів.



Рис. 1.7. – Фотографія багатошарових фулеренів

Підсумовуючи, можна констатувати, що відкриття фулерену знаменувало появу класу сполук, які являють собою нову незвичайну форму елементного вуглецю. Це замкнуті каркаси, протяжні циліндричні чи багатошарові утворення, здатні до хімічних перетворень як на зовнішній поверхні, так і у внутрішній порожнині.

2.3.2. Вуглецеві нанотрубки

Утворюються такі трубки при конденсації парів графіту на плоскій графітовій підкладці. Діаметр трубок $1\text{--}3 \text{ нм}$, довжина досягає десятків нм. Відзначені випадки, коли такі трубки формуються одна усередині іншої, на зразок матрьошок. Існують також багатошарові утворення, за формою близькі до сфери, які нагадують цибулину.

Ідеальна нанотрубка являє собою згорнуту у циліндр графенову площину, тобто поверхню, що зроблена з правильних шестикутників, що мають у своїх вершинах атоми вуглецю – по суті, згорнутий графен. Результат такої операції залежить від кута орієнтації графенової площини відносно осі нанотрубки.

На рис. 1.8 наведена модель ідеальної одношарової нанотрубки.

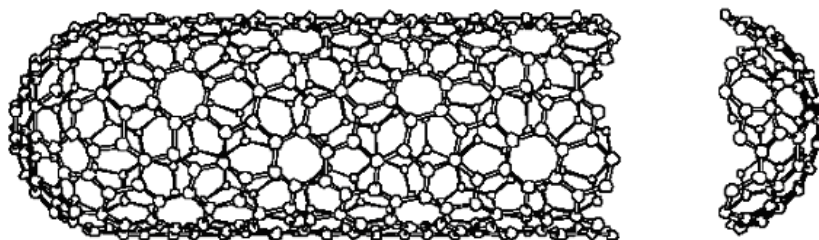


Рис. 1.8. – Модель ідеальної одношарової нанотрубки

Наявність п'ятикутників на кінцях трубок дозволяє розглядати їх як граничний випадок молекул фулеренів, довжина яких вздовж однієї осі значно перевищує діаметр.

Структура одношарових нанотрубок, які спостерігалися експериментально, у багатьох відношеннях відрізняється від представленої вище ідеальної картини. Насамперед це стосується вершин нанотрубки, форма яких, як впливає із спостережень, далека від ідеальної півсфери. Особливе місце серед одношарових нанотрубок займають так звані armchair-нанотрубки або нанотрубки з хіральністю (10,10). У нанотрубках такого типу два з С-С-зв'язків, які входять до складу кожного шестичленного кільця, орієнтовані паралельно подовжній осі трубки.

Багатошарові нанотрубки відрізняються від одношарових більш широким набором форм та конфігурацій. Різні види будови виявляються як у повздовжньому, так і в поперечному напрямі. Можливі різновиди повздовжньої будови багатошарових нанотрубок наведені на рис.1.9. Будова типу «російської матрьошки» (Russian dolls) (рис. 1.9а) являє собою сукупність коаксіально вкладених одна в одну одношарових циліндричних нанотрубок. Інший різновид цієї будови, показаний на рис. 1.9б, являє собою сукупність вкладених одна в одну коаксіальних призм; остання з наведених структур (рис. 1.9в) нагадує сувій (scroll). Для усіх наведених структур характерне значення відстані між сусідніми графеновими шарами, близьке до величини 0,34 нм, що відповідає площинам кристалічного графіту. Реалізація тієї чи іншої будови у певній експериментальній ситуації залежить від умов синтезу нанотрубок.

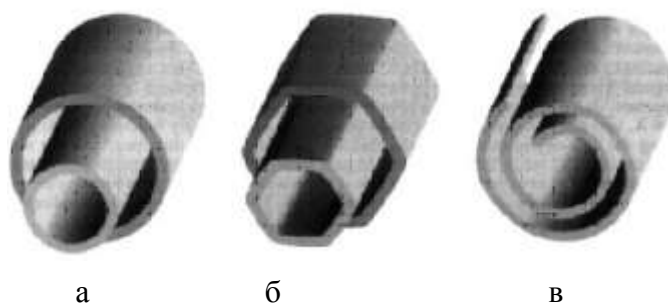


Рис. 1.9. – Моделювання будови багатошарових нанотрубок:
а – російська матрьошка, б – шестигранна призма, в – сувій

Треба зазначити, що, незважаючи на всі зусилля дослідників, досі не було отримано прямих дослідних даних, що вказують на домінування тієї чи іншої будови багатошарових нанотрубок, синтезованих за певних умов. Це пов'язано із недостатньо високою розрізнявальною здатністю дослідного обладнання, а саме, електронних мікроскопів та рентгенівських дифрактометрів. Використання цих приладів дозволяє із

достатньо високою якістю визначити відстань між суміжними площинами у багатшаровій нанотрубці, однак не дозволяє відрізнити будову сувою від будови «російської матрьошки».

Відкриття фулеренів стало істотним внеском у розвиток нанохімії неметалів. В наші часи, після відкриття нанотрубок, вважається, що із ними буде пов'язаний перехід до реальних нанотехнологій.

Одношарові та багатшарові коаксіальні нанотрубки утворюються в результаті згорання смуг плоских атомних сіток графіту у безшовні циліндри. Внутрішній діаметр вуглецевих нанотрубок може змінюватися від 0,4 до кількох нанометрів, а у внутрішній об'єм можуть входити інші сполуки. Одношарові трубки мають менше дефектів, а після високотемпературного випалення у інертній атмосфері можна отримати і бездефектні трубки. Тип будови трубки впливає на її хімічні, електронні та механічні властивості. Індивідуальні трубки агрегують із утворенням різних типів зростків, що мають щілини.

Спочатку головним був метод випаровування графіту у електричній дузі в потоці інертного газу. Його активно використовують і нині.

Подібним способом в присутності CeO_2 та нанорозмірного нікелю отримані одношарові вуглецеві нанотрубки 0,79 нм. Дугу замінило випаровування графітової мішені в нагрітій печі стрибачим променем лазера. Сьогодні все більш поширеним стає каталітичний піроліз метану, ацетилену та оксиду вуглецю. Нанотрубки із діаметром 20 - 60 нм отримані при згорянні метану на дроті Ni - Cr. Багатшарові нанотрубки довжиною 30 - 130 мкм із внутрішнім діаметром 10 - 200 нм синтезовані із високим виходом при піролізі аерозолі, розчину бензолу з фероценом за температури 800-950°C.

Метод заснований на використанні розчинів вуглеводнів та каталізаторів. Отримання нанотрубок – процес, що важко контролюється, як правило, він супроводжується утворенням інших форм вуглецю.

У наш час під терміном «хімія нанотрубок» мають на увазі синтез, очистку і різні форми хімічної модифікації внутрішньої та зовнішньої поверхні трубок. До хімії нанотрубок можна також віднести введення інших частинок у міжтрубний простір зростків, використання нанотрубок як матриць для отримання різних матеріалів, включаючи адсорбенти, сенсори та каталізатори.

Особливості будови вуглецевих нанотрубок приводять до того, що їх хімія відрізняється від хімії фулеренів і графіту. Фулерени мають невеликий об'єм внутрішньої порожнини, в якій можуть міститися лише кілька атомів інших елементів, у вуглецевих нанотрубок об'єм більший. Фулерен може утворювати молекулярні кристали, графіт – шаровий полімерний кристал. Нанотрубки – проміжний стан. Одношарові трубки ближчі до молекул, багатшарові – до вуглецевих волокон. Окрему трубку прийнято розглядати як одношаровий, а зросток трубок – як двовимірний кристал.

Можливі два варіанти заповнення вуглецевих нанотрубок: у процесі синтезу і після отримання трубок.

Для заповнення у процесі синтезу важливі добавки сполук, що зупиняють закриття каналу трубки. До таких речовин належить, наприклад, бор. Внутрішні порожнини трубок вдалося заповнити фулеренами C_{60} та C_{70} . Подібні матеріали становлять інтерес як композити. Цікаво, що в продуктах лазерно-термічного синтезу після їх випа-

лювання у вакуумі при температурі 1100°C знайдені структури типу наностручка. В таких структурах діаметр трубки (1,4 нм) вдвічі перевищує діаметр молекули C₆₀ (0,7 нм), тож молекули фулерену можуть перемішуватися та формувати пари.

З метою з'єднання трубок необхідно відкрити їх кінці, наприклад, шляхом селективного окиснення. Кінці нанотрубок часто закриті п'яти- або шести-вуглецевими циклами, п'ятивуглецеві цикли менш стійкі до окиснення. Окиснення може бути проведене такими газоподібними речовинами, як кисень, повітря, діоксид вуглецю. Можливе використання водних розчинів. Розкриття кінців трубок проходить в концентрованої соляній кислоті. Можлива обробка і іншими кислотами, найбільш часто використовується азотна кислота. Механізм окиснення повністю не вивчений.

Заповнення внутрішніх порожнин можна виконувати у рідких середовищах, наприклад, розплавленими оксидами різних металів. При цьому, якщо діаметр трубок менший за 3 нм, утворюється скловидна, а не кристалічна фаза.

Речовини, що вводяться в порожнини каналів вуглецевих нанотрубок, можуть брати участь в різних хімічних реакціях. При термічному розкладі оксидів і їх відновленні були отримані трубки, що вміщували метали, і виконано внутрішньотрубчасте перетворення оксиду калію на його сульфід.

Заповнення внутрішніх порожнин трубок також можна виконувати шляхом хімічного осаджування з газової фази, використовуючи, наприклад, леткі сполуки металів.

Великий та важливий розділ нанохімії вуглецевих трубок присвячено отриманню різних функціональних груп на їх бічних поверхнях. Реалізація цього процесу можлива за тривалої обробки кислотами, при цьому поведінка одношарових нанотрубок залежить від способу їх отримання. З поверхні трубки функціональні групи можна видаляти за допомогою нагріву до температури вище 623 К.

Приєднання функціональних груп до бічних поверхонь вуглецевих трубок використовують для надання різних функцій зондам атомно-силових мікроскопів. Найкращі результати отримують при застосуванні газів.

Використання вуглецевих нанотрубок як матриць дозволяє отримати частинки міді із вузьким розподілом за розміром. Вихідні трубки із діаметрами від 5-10 до 25-35 нм синтезували каталітичним піролізом метану. Вимірюючи концентрацію солі міді у водному розчині і відношення мідь – трубка, отримували після відновлення воднем або наночастинки, або нанодротинки міді. Найменший розмір частинок міді (5 – 10 нм) досягався за низьких концентрацій солі міді в розчині. Збільшення концентрації солі сприяло утворенню нанодротинок міді діаметром від 100 нм до 5 мкм та довжиною до сотень мікронів.

Інтеркалювання одношарових та багатшарових трубок різне. У багатшарових трубках частинки, що інтеркалюються, розташовані між окремими шарами, в одношарових – потрапляють крізь міжтрубний простір зростків.

Інтеркалювання нанотрубок відрізняється від аналогічного процесу у фулеренах. Фулерени, наприклад, C₆₀, утворюють комплекси з переносом заряду тільки із донорами електронів. За даними спектроскопії і вимірювань провідності, зростки одношарових трубок мають подвійні властивості: вони можуть взаємодіяти і з донорами, і з акцепторами. Кристалічні зростки одношарових трубок мають металічні властивості. У таких трубках спостерігається позитивний температурний коефіцієнт. Введення броду

та калію зменшує електроопір трубок за температури 300 К у 30 разів і розширює межі позитивного температурного коефіцієнта. Як наслідок, трубки, леговані бромом або калієм, можна віднести до синтетичних металів.

Адсорбція газів нанотрубками може відбуватися на зовнішніх і внутрішніх поверхнях, а також у міжтрубному просторі. Так, експериментальне вивчення адсорбції азоту при температурі 77 К на багат шарових трубках із мезопорами завширшки $4,0 \pm 0,8$ нм показало, що на внутрішній поверхні адсорбується у 5 разів більше частинок, ніж на зовнішній, а ізотерми цих процесів мають різний вигляд. Адсорбція у мезопорах загалом відбувається за класичною теорією капілярної конденсації, а обчислений діаметр пор дорівнює 4,5 нм. Певна специфічність процесу пов'язана із тим, що трубки відкриті тільки з одного кінця. Зростки одношарових нанотрубок добре адсорбують азот. Вихідні очищені трубки мали внутрішню питому поверхню $233 \text{ м}^2/\text{г}$, зовнішню – $143 \text{ м}^2/\text{г}$. Обробка нанотрубок соляною та азотною кислотами збільшувала сумарну питому поверхню і збільшувала адсорбційну ємність за бензолом та метанолом.

Електропровідність вуглецевих нанотрубок є ключовим параметром цих об'єктів, від неї залежить їх подальше використання з метою мініатюризації приладів мікроелектроніки.

Як показують результати чотириконтактних вимірювань температурних залежностей питомого опору плівки нанотрубок, виконаних в діапазоні температур $0,03 < T < 300$ К, величина опору, виміряного у напрямку, що співпадає з напрямком орієнтації нанотрубок R_{par} , знаходиться у діапазоні від 1 до $0,08$ Ом. При цьому характер температурної залежності опору наближений до залежності $T^{1/2}$. Аналогічною функцією описується температурна залежність опору R_{par} , що вимірюється у поперечному напрямку. Анізотропія опору $R_{\text{перп}} / R_{\text{par}}$ наближена до 8 і практично не залежить від температури. При температурах нижче $0,1$ К обидві залежності виходять на насичення. Як видно із порівняння результатів вимірювань із наведеними нижче даними, що отримані для індивідуальних нанотрубок, значення питомого опору плівки нанотрубок суттєво перевищує величину, яка характеризує індивідуальну нанотрубку, питомий опір якої, у свою чергу, близький до відповідного значення для графіту. Звідси випливає, що питомий опір плівки нанотрубок визначається не стільки самими нанотрубками, скільки точками контакту між окремими нанотрубками, так що за перенос заряду відповідає стрибковий механізм. Наявність анізотропії вказує на те, що число точок контакту на одиницю довжини в поперечному напрямку значно менше, ніж у поперечному. Падіння опору із ростом температури вказує на активаційний характер стрибкового переносу заряду. При дуже низьких температурах головним механізмом провідності залишається квантове підбар'єрне тунелювання, що обмежує опір. Обробка експериментальних даних дозволила оцінити висоту потенціального бар'єру (10 меВ) та довжину стрибка (10 нм).

Одна з помітних властивостей нанотрубок – чітко виражена залежність електропровідності від магнітного поля. При цьому у більшості дослідів спостерігається ріст провідності із збільшенням магнітного поля, що відповідає результатам модельних передбачень, згідно з якими магнітне поле, лінії якого орієнтуються перпендикулярно до осі зразка, призводить до утворення рівня Ландау у точці перетину валентної зони та зони провідності. Щільність станів на рівні Фермі зростає, внаслідок чого провідність збільшується. У рамках даної моделі передбачається, що за низьких температур

магнітоопір не залежить від температури, а за температур, що більші або наближені до ширини рівня Ландау, він зменшується із температурою. Ця залежність корелює із результатами вимірювань електричного опору джгутів багат шарових трубок діаметром близько 50 нм.

Сфери, способи та можливості застосування нанотрубок численні і широкі. Навіть беручи до уваги те, що більша частина результатів останніх дослідів може бути невідома громадськості, вже зараз можна передбачити, що нанотрубки із часом стануть універсальним матеріалом для побудови багатьох об'єктів. Застосування нанотрубок можна розділити на кілька категорій за їх властивостями:

1) фізичні, наприклад, присадка до композитних матеріалів, що дозволяє створити із звичайного полімеру об'єкт із більшою міцністю і витривалістю, ніж із легованих сталей. Завдяки капілярним властивостям нанотрубок нині створюють ємкості для водню, що дозволяє у десятки разів збільшити їх об'ємну ємність;

2) фізико-хімічні – тут відкривається цілий пласт невідомих реакцій та процесів, із часом нанотрубки стануть основним структурним елементом в електроніці та техніці.

Якщо глобально оцінювати застосування нанотрубок, то можна впевнено стверджувати, що ми стали свідками початку ще однієї технічної революції.

В наступні десять років будуть створені нанороботи-репліканти, на основі нанотрубок та інших наноматеріалів. Головною метою їх створення є побудова інших роботів та структур із атомарною якістю. Важко досягнути всі можливості такої перспективи. Ми зможемо, наприклад, перемогти практично всі інфекційні, хронічні, генетичні хвороби, досить буде мати індивідуальну програму керування для нанороботів та один наноробот-репліканти. Він розмножить себе до достатньої кількості і згідно програми буде на молекулярному рівні відшукувати збудника хвороби і переробляти його, наприклад, на глікоген.

2.4. Органічні сполуки

Предметом вивчення органічної хімії є органічні речовини. Органічна хімія – це хімія сполук вуглецю, водню, азоту, кисню.

До органічних сполук належать не тільки природні речовини, які утворюються при розвитку рослин або в результаті життєдіяльності тварин, але й багато штучно отриманих в лабораторії речовин. До складу молекул органічних речовин, разом із вуглецем, входять ще деякі хімічні елементи. Це насамперед водень, кисень, азот, сірка, галогени і фосфор. Інші елементи рідко зустрічаються в органічних сполуках; органічні речовини, які містять благородні гази, невідомі.

Незважаючи на значну кількість елементів, які входять до складу неорганічних сполук, кількість органічних сполук набагато перевищує кількість неорганічних. Сьогодні відомо понад сім мільйонів органічних речовин.

Однією з важливих особливостей органічних сполук, яка накладає відбиток на всю хімічну поведінку, є характер зв'язків між атомами в їх молекулах. У переважній більшості випадків ці зв'язки мають яскраво виражений ковалентний характер. Тому органічні сполуки, як правило, не дисоціюють на іони і порівняно повільно взаємодіють одна з одною. Тоді як реакції між електролітами в розчинах протікають майже

миттєво, час, необхідний для завершення тієї або іншої реакції між органічними речовинами, звичайно вимірюється годинами, а іноді і днями. Тому в органічній хімії велике значення має застосування різних каталізаторів.

Інша характерна риса органічних сполук полягає у схильності піддаватися при нагріванні без доступу повітря глибоким змінам, в результаті чого утворюються нові речовини, які мають абсолютно інші властивості. Якщо ж вести нагрівання при доступі повітря або у присутності окисників, то органічні речовини згоряють, причому вуглець і водень, що входять до їх складу, цілком перетворюються на двоокис вуглецю і воду, а азот звичайно виділяється у вільному стані. На цьому заснований елементний аналіз органічних речовин: вміст вуглецю і водню у згорілій речовині визначають за кількістю двоокису вуглецю і води, які утворилися, азот, що виділився, вимірюють безпосередньо, а вміст кисню встановлюють за різницею між вагою згорілої речовини і вагою решти елементів, що містилися в ньому.

Дані аналізу і визначення молекулярної ваги дозволяють вивести молекулярну формулу органічної речовини. Проте, на відміну від неорганічних сполук молекулярна формула органічної речовини ще не дає уявлення ні про її характер, ні про властивості. Річ у тому, що відомо дуже багато органічних сполук, які мають однаковий склад і однакову молекулярну вагу, але абсолютно різні фізичні і навіть хімічні властивості.

Це явище, широко поширене серед органічних сполук, одержало назву ізомерії, а речовини, що відповідають одній і тій же молекулярній формулі, але відрізняються за своїми властивостями, називаються ізомерами.

Пояснення різних випадків ізомерії дає теорія будови органічних сполук, створена у шестидесятих роках позаминулого століття Бутлеровим, згідно з якою властивості речовин визначаються не тільки їх якісним і кількісним складом, як вважали раніше, але і внутрішньою будовою молекул, певним порядком з'єднаних між собою атомів, які утворюють молекулу. Цей внутрішній устрій Бутлеров назвав «хімічною будовою».

Особливо важливою була ідея Бутлерова про те, що атоми, з'єднуючись хімічно в певній послідовності відповідно до їх валентності, взаємно впливають один на одного таким чином, що частково змінюється їх власна природа, їх «хімічний зміст». Вчення Бутлерова про хімічну будову молекул є теоретичною основою органічної хімії.

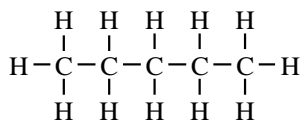
Сучасна класифікація органічних сполук ґрунтується на наступних положеннях:

1. Атоми в молекулах сполучені один з одним в певній послідовності. Зміна цієї послідовності приводить до утворення нової речовини з новими властивостями.
2. Поєднання атомів відбувається відповідно до їх валентності. Валентності всіх атомів у молекулі взаємно насичені. Вільних валентностей у атомів у молекулах не залишається.
3. Властивості речовин залежать від їх «хімічної будови», тобто від порядку поєднання атомів у молекулах і характеру їх взаємного впливу. Найбільш сильно впливають атоми, безпосередньо пов'язані один з одним. Тому молекули, що мають однакові угруповання атомів, наділені подібними властивостями.
4. Вуглець – чотиривалентний. Кожен атом вуглецю має чотири одиниці валентнос-

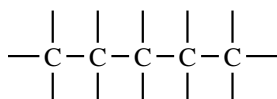
ті, за рахунок яких він може приєднувати до себе інші атоми або атомні групи.

5. Атоми вуглецю здатні з'єднуватися один з одним, утворюючи «ланцюги» атомів, або «вуглецевий скелет» молекули.

Вільні одиниці валентності витрачаються на приєднання інших атомів або атомних груп. Наприклад:

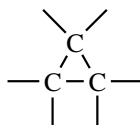


Поряд з простими ланцюгами, подібними наведеним вище, зустрічаються й розгалужені ланцюги. Наприклад:

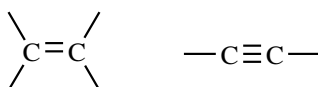


Окрім «відкритих» ланцюгів, існують також «замкнуті» ланцюги, в яких атоми вуглецю пов'язані один з одним так, що утворюють кільце, або «цикл».

Наприклад:



До кілець, в свою чергу, можуть примикати відкриті ланцюги й інші кільця. Нарешті, атоми вуглецю можуть витрачати на взаємний зв'язок один з одним не одну, а дві або три одиниці валентності. Тоді виходять ланцюги з подвійними або потрійними зв'язками; ці зв'язки можна зобразити таким чином:



Відповідно до будови вуглецевого ланцюга, всі органічні сполуки поділяються на три великі групи.

1. Сполуки з відкритим ланцюгом атомів вуглецю, які називають також ациклічними сполуками або аліфатичними, сполуками жирного ряду, оскільки до них належать жири і близькі до жирів речовини. Залежно від характеру зв'язків атомів вуглецю в «ланцюгах», ці сполуки ділять на насичені, такі, що містять в молекулах тільки прості зв'язки, і ненасичені, в молекулах яких є подвійні або потрійні зв'язки між атомами вуглецю.

2. Сполуки із замкнутим ланцюгом атомів вуглецю, або карбоциклічні сполуки. Вони утворюють дві підгрупи:

– сполуки ароматичного ряду, що характеризуються наявністю у складі їх молекули кільця з шести атомів вуглецю з особливим чергуванням простих і подвійних зв'язків; таке кільце є в молекулі бензолу і називається бензольним кільцем;

– аліциклічні сполуки – карбоциклічні сполуки, які розрізняють за кількістю атомів вуглецю в циклі і за характером зв'язків між цими атомами.

3. Гетероциклічні сполуки. Гетероциклічними називають сполуки, кільця яких, окрім атомів вуглецю, містять також атоми інших елементів (кисню, азоту, сірки тощо).

При класифікації органічних сполук за основу беруться речовини, які належать до класу вуглеводнів, тобто сполуки, що складаються тільки з вуглецю і водню. Решта сполук розглядаються як похідні з вуглеводнів шляхом заміни в їхніх молекулах частини або всіх атомів водню іншими атомами або атомними групами.

Групи атомів, які обумовлюють загальні хімічні властивості речовин, що належать до одного і того ж класу, називаються функціональними групами.

Якщо в молекулі речовини є кілька різних функціональних груп, то така речовина називається сполукою із змішаними функціями.

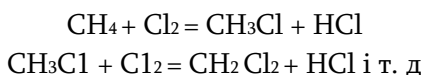
Насиченими називаються вуглеводні, в молекулах яких є тільки прості (одинарні) зв'язки.

Простим представником насичених вуглеводнів є метан CH_4 . Це безбарвний легкий горючий газ, що не має запаху і майже нерозчинний у воді.

Метан досить часто зустрічається в природі. Він є основною частиною природного газу і у великій кількості (до 30%) міститься в коксовому газі. Метан виділяється з дна боліт, ставків і стоячих вод, де він утворюється при розкладі рослинних решток без доступу повітря, тому він також одержав назву болотяного газу. Метан постійно накопичується в кам'яновугільних шахтах, де його називають рудниковим газом.

Суміш метану з повітрям легко вибухає. Утворення вибухової суміші не раз стало причиною катастроф у копальнях.

Молекула метану характеризується порівняно великою стійкістю. За звичайних умов метан реагує тільки з хлором і, особливо активно, з флуором. Реакція з хлором прискорюється під дією світла і протікає з послідовним заміщенням атомів водню атомами галоїду:



Існує дуже багато вуглеводнів, схожих за властивостями на метан. До них належать: етан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10} та ін. У молекулах цих сполук всі зв'язки між атомами вуглецю прості.

Ряд органічних сполук, всі члени якого мають подібні хімічні властивості і подібну будову, причому кожен наступний член відрізняється від попереднього на одну групу атомів CH_2 , називається гомологічним рядом, а всі члени його – гомологами. У подібні гомологічні ряди групуються і інші органічні речовини.

Насичені вуглеводні входять до складу нафти і нафтових продуктів.

Із збільшенням числа атомів у молекулах насичених вуглеводнів виникає особливість – поява все більшого числа ізомерів.

Як окремі гомологи, так і ізомери відрізняються один від одного не тільки своїми фізичними, але і хімічними властивостями. Відмінність у хімічних властивостях, зокрема, позначається на схильності деяких вуглеводнів, що входять до складу мотор-

ного палива, до детонації у суміші з окисником.

Детонація моторного палива є надзвичайно швидким розкладанням (вибухом) вуглеводнів, що відбувається раптово при стисненні горючої суміші в циліндрі двигуна. Детонація не дає можливості досягти високого ступеня стиснення горючої суміші, веде до зайвої витрати палива і швидкого зносу мотора. Ізомери з розгалуженим ланцюгом детонують набагато важче, ніж ізомери з нерозгалуженим ланцюгом.

Антидетонаційні властивості моторного палива характеризуються так званим октановим числом. Як стандартні зразки для визначення октанового числа беруть вуглеводень гептан C_7H_{16} з нерозгалуженим ланцюгом атомів, який легко детонує, і один з ізомерів октану з розгалуженим ланцюгом атомів, мало схильний до детонації.

Ненасиченими називаються вуглеводні, в молекулах яких є подвійні або потрійні зв'язки між атомами вуглецю. Простими представниками їх є етилен і ацетилен:



Етилен – безбарвний газ із слабким приємним запахом, досить добре розчинний у воді. На повітрі він горить полум'ям, що злегка світиться. Спалюваний в спеціальних пальниках, він служить для отримання високих температур.

Етилен є важливою сировиною для отримання ряду синтетичних продуктів. Застосування етилену засноване на його високій хімічній активності, що виражається в здатності до реакції приєднання. Подвійний зв'язок в молекулах етилену при дії різних речовин досить легко розривається, залишається простий зв'язок, а за рахунок валентностей, що звільнилися, відбувається приєднання нових атомів або атомних груп.

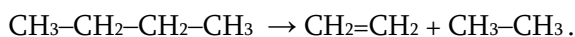
Реакції приєднання характерні для всіх вуглеводнів, що мають подвійні і потрійні зв'язки в молекулах.

Молекули етилену мають властивість не тільки приєднувати до себе інші атоми або групи атомів, але і з'єднуватися з собою подібними.

Реакція з'єднання багатьох молекул в одну велику, що відбувається тільки за рахунок приєднання по місцю подвійних або потрійних зв'язків, називається полімеризацією, а продукт цієї реакції – полімером.

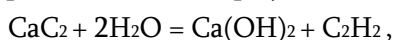
Полімер етилену називається поліетиленом. Це біла тверда речовина, стійка до дії концентрованих кислот і лугів. Поліетилен має високі механічні і електроізоляційні властивості. Реакції полімеризації різних сполук, що містять кратні зв'язки, широко застосовуються в хімічній промисловості для отримання різноманітних синтетичних продуктів – пластичних мас, хімічних волокон, синтетичних каучуків і т.д.

Головним джерелом отримання етилену і його гомологів служать гази крекінгу нафтових продуктів. Крекінгом називають процес розщеплювання великих молекул вуглеводнів на дрібні молекули, що протікає при нагріванні граничних (насичених) вуглеводнів до 400-500°C при підвищеному тиску. Наприклад:



Крекінг нафтових продуктів дозволяє одержувати низькокиплячі вуглеводні (бензин) з вуглеводнів з високою температурою кипіння.

Ацетилен C_2H_2 . Безбарвний газ, що одержується дією води на карбід кальцію:

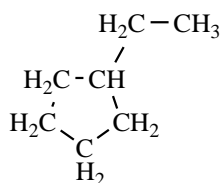


а також крекінгом в певних умовах метану і інших граничних (насичених) вуглеводнів. Оскільки ацетилен належить до ендотермічних сполук, при його горінні виділяється велика кількість тепла, завдяки чому ацетилен широко використовують для зварювання металів.

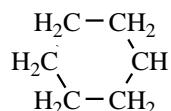
На основі використання ацетилену як початкової сировини в даний час широко розгорнені промислові синтетики таких найважливіших продуктів, як оцтова кислота, синтетичний каучук, пластичні маси, різні розчинники та ін.

У вісімдесятих роках позаминулого століття професор Московського університету В. В. Марковников (1838-1904 рр.) довів, що, на відміну від американської, бакинська нафта містить головним чином циклічні вуглеводні, які мають у циклі п'ять або шість атомів вуглецю. Ці вуглеводні були названі Марковниковим нафтенами. У молекулах нафтенів атоми вуглецю сполучені простими зв'язками, як і в молекулах парафінів, що робить нафтени схожими за властивостями з насиченими вуглеводнями.

Прикладами нафтенів можуть бути:

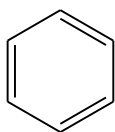


метилциклопентан

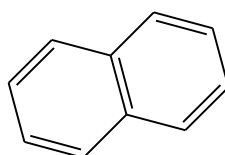


циклогексан

Дуже важливу групу утворюють вуглеводні, в молекулах яких є цикли (один або кілька), що складаються з шести атомів вуглецю, поперемінно сполучених простими і подвійними зв'язками:

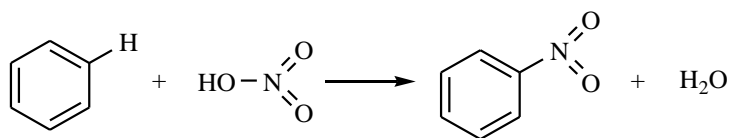


бензол



нафталін

Вуглеводні з такою будовою одержали назву ароматичних. У великій кількості вони містяться в кам'яновугільній смолі, яку одержують при коксуванні вугілля. Ароматичні вуглеводні вступають у різноманітні реакції. При тому поєднанні зв'язків, яке є в їх молекулах, реакції, характерні для подвійних зв'язків, тобто реакції приєднання, спостерігаються рідко. Навпаки, для ароматичних сполук характерні реакції заміщення атомів водню іншими атомами або групами атомів. Наприклад, бензол і інші ароматичні вуглеводні легко взаємодіють з концентрованою азотною кислотою згідно схеми:

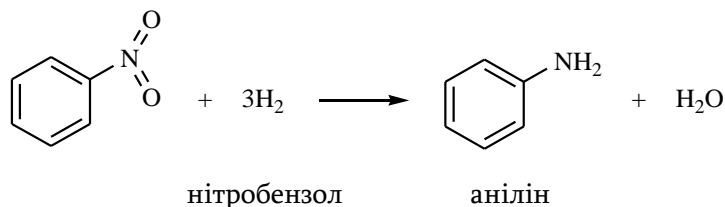


бензол

нітробензол

Така реакція називається нітрацією.

У 1842 р. М.М.Зінін відкрив реакцію відновлення нітросполук в аміни, яка відтоді має назву «реакції Зініна». Шляхом відновлення нітробензолу він одержав ароматичний амін – анілін $C_6H_5N H_2$:



Значення відкриття Зініна важко переоцінити. Анілін і інші ароматичні аміни використовуються для отримання різноманітних штучних барвників. На основі ароматичних амінів були розроблені і здійснені в промисловості численні синтетики фармацевтичних препаратів, фотореагентів, вибухових речовин і інших цінних матеріалів.

Галогенопохідними вуглеводнями називають сполуки, які можна розглядати як продукти заміщення одного або кількох атомів водню в молекулі вуглеводню атомами галогенів. Прикладами сполук цього класу можуть служити хлороформ, чотирихлористий вуглець та інші речовини.

Хлороформ $CHCl_3$ (або трихлорметан) – рідина, що кипить при $61,5^\circ\text{C}$; застосовувалася для наркозу при хірургічних операціях.

Чотирихлористий вуглець CCl_4 – важка негорюча рідина (тем. кип. $76,8^\circ\text{C}$); застосовується як розчинник для одержання жирів і олій з рослин; як важка рідина для фракційних аналізів мінеральної сировини тощо.

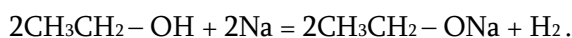
Дифлуордихлорметан CF_2Cl_2 (фреон) – рідина, що кипить при мінус $29,8^\circ\text{C}$. Фреон не отруйний, не реагує при звичайній температурі з металами; при його випаровуванні поглинається велика кількість тепла. Застосовується в холодильних машинах.

Хлористий вініл $CH_2=CHCl$ – похідна етилену. Безбарвний газ, що легко полімеризується в пластичну масу, так званий полівінілхлорид ($-CH_2-CHCl-$), дуже стійку до дії кислот і лугів. Полівінілхлорид широко використовується для футерування труб і реакторів в хімічній промисловості. Він застосовується також для ізоляції електричних дротів, виготовлення штучної шкіри, лінолеуму, прозорих плащів тощо.

Хлоруванням полівінілхлориду одержують перхлорвінілову смолу, з якої виготовляють хімічно стійке волокно хлорин.

Спирти є гідроксильними похідними вуглеводнів. Утворюються шляхом заміни в молекулі вуглеводню одного або кількох атомів водню гідроксильними групами.

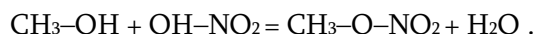
При дії на спирт лужним металом водень гідроксильної групи, сполучений безпосередньо з киснем, витісняється металом і утворюються тверді, розчинні в спирті сполуки, які називають алкоголятами:



Подібно до води, спирти є асоційованими рідинами, унаслідок чого вони ма-

ють вищу температуру кипіння, ніж інші органічні речовини з такою ж молекулярною масою, що не містять в молекулах гідроксильних груп.

Всі спирти взаємодіють з кислотами, утворюючи сполуки, що називають **естерами**, наприклад:



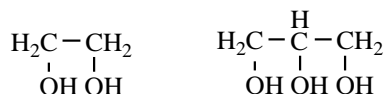
Здатність утворювати естери є характерною властивістю як усіх спиртів, так і всіх кислот.

За своєю будовою естери на перший погляд схожі з солями. Насправді ж схожість тут лише формальна. Зв'язок між вуглеводневим радикалом, тобто залишком, який виходить, якщо відняти від молекули вуглеводню один атом водню, і рештою частини молекули в естері ковалентний, а не іонний, як у солях.

Естери (складні етери), на відміну від більшості солей, нерозчинні у воді, але розчиняються в органічних розчинниках. Розчини їх не проводять електричного струму.

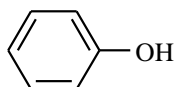
Реакція утворення естеру із спирту і кислоти є оборотною: пряма реакція називається естерифікацією, а зворотна – омиленням естеру.

Окрім спиртів з однією гідроксильною групою в молекулі, відомі спирти, молекули яких містять кілька гідроксильних груп. Прикладами таких спиртів можуть служити етилгліколь і гліцерин:



Етилгліколь і гліцерин – висококиплячі рідини солодкого смаку, що в усіх пропорціях змішуються з водою. Етилгліколь застосовується як складова частина так званих антифризів, рідин для заміни води в радіаторах автомобільних і авіаційних моторів в зимовий час.

Фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ є гідроксильним похідним ароматичного вуглеводню – бензолу C_6H_6 . Його структурна формула:

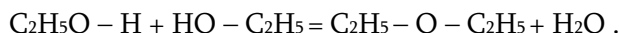


Чистий фенол – безбарвна кристалічна речовина з температурою плавлення 41°C . Він має характерний запах і антисептичні властивості. Кислотні властивості гідроксильного водню виражені у фенолу значно сильніше, ніж у спиртів; заміщення водню металом може відбуватися не тільки при дії лужних металів, але і при дії лугів. Тому фенол також називають карболовою кислотою.

Фенол міститься в кам'яновугільній смолі, а також утворюється синтетично з бензолу. У великих кількостях він йде на синтез лікарських речовин, барвників, пластичних мас, очищення нафтових мастил та ін.

Етери називаються органічні сполуки, молекули яких складаються з двох вуглеводневих радикалів, пов'язаних з атомом кисню. Прикладом може служити діетиловий етер $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$.

Етери отримують звичайно відніманням молекули водню від двох молекул спиртів. Наприклад:

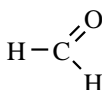


Більшість всіх етерів – рідини, майже нерозчинні у воді. Найбільш важливим з етерів є діетиловий етер $(C_2H_5)_2O$ – легкорухлива рідина з характерним запахом, яка кипить при $35,6^\circ$. Діетиловий етер широко застосовується в лабораторній практиці як розчинник, а в медицині – для наркозу і як складова частина деяких ліків.

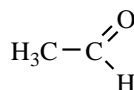
Функціональною групою **альдегідів** є одновалентна група



Прикладами альдегідів є:

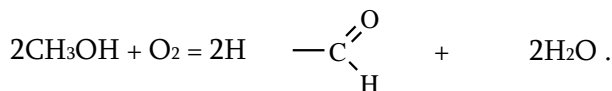


мурашиний альдегід



оцтовий альдегід

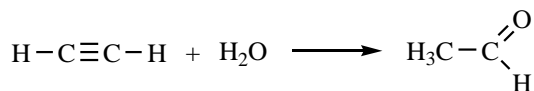
Альдегіди отримують при окисненні відповідних спиртів. Наприклад, мурашиний альдегід утворюється при проходженні суміші пари метилового спирту і повітря над нагрітим каталізатором:



Мурашиний альдегід, який називають також формальдегідом, – газ з різким неприємним запахом, добре розчинний у воді. Він має чудові антисептичні, а також дубильні властивості. 40%-ний розчин мурашиного альдегіду, який називають формаліном, широко застосовується для дезинфікування, консервації анатомічних препаратів, протруювання насіння перед посівом тощо.

Значні кількості мурашиного альдегіду використовуються для отримання продуктів його взаємодії з фенолом. Продуктом конденсації фенолу з формальдегідом є так звані фенолосмоли формальдегідів, які мають чудову властивість тверднути при нагріванні (особливо у присутності відповідних каталізаторів). Ці смоли змішують з різними наповнювачами (деревним борошном, тирсою, подрібненим папером, азбестом, графітом), з пластифікаторами, барвниками і з одержаної маси виготовляють методом гарячого пресування різні вироби. Останніми роками смоли фенолоформальдегідів застосовуються – для виробництва будівельних деталей з відходів деревини, в ливарній справі для виготовлення оболонкових форм та ін.

Оцтовий альдегід CH_3CHO (тем. кип. 21°C) одержують в промисловості шляхом приєднання води до ацетилену у присутності солей ртуті, що є каталізаторами реакції:



Ця реакція, що має велике промислове значення, була відкрита російським вченим Михайлом Григоровичем Кучеровим (1850 – 1911).

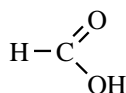
Кетонами називаються сполуки, в молекулах яких міститься група атомів $>C = O$, пов'язана з двома вуглеводневими радикалами. Наприклад:



Карбонільна група $>C = O$ присутня в молекулах альдегідів, що зумовлює схожість хімічних властивостей альдегідів і кетонів. Проте схожість не є повною, оскільки в молекулах альдегідів один із зв'язків карбонільною групою витрачається на з'єднання з воднем, а в молекулах кетону обидва зв'язки йдуть на з'єднання з вуглеводневими радикалами. Це позначається, зокрема, на тому, що кетони окиснюються значно важче, ніж альдегіди, і не є такими енергійними відновниками, як альдегіди.

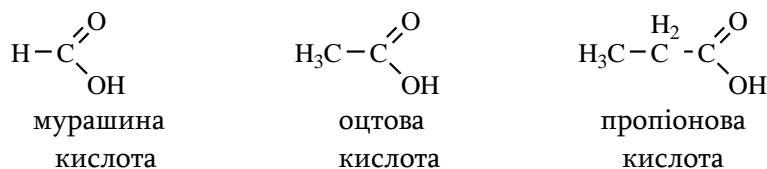
У практичному плані найбільш важливим з кетонів є диметилкетон, або ацетон.

Ацетон $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$ є безбарвною рідиною з характерним запахом, кипить при $56,2^\circ\text{C}$ і змішується з водою у будь-яких пропорціях.



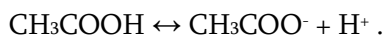
Ацетон є прекрасним розчинником багатьох органічних речовин, унаслідок чого знаходить широке застосування в лакофарбній промисловості, у виробництві деяких сортів штучного волокна, органічного скла, кіноплівки тощо. Ацетон використовується також для синтезу ряду органічних сполук.

Карбонові кислоти характеризуються присутністю в їх молекулах групи атомів, яка є функціональною групою цього класу сполук і має назву карбоксилу. Прикладами кислот можуть служити:

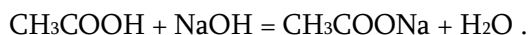


З наведених формул видно, що в молекулах карбонових кислот, як і в молекулах спиртів, містяться гідроксильні групи, унаслідок чого кислоти виявляють деяку схожість із спиртами.

Але в кислотах гідроксильна група перебуває під впливом групи атомів карбоксилу, в той час як у спиртах на неї впливає вуглеводневий радикал. Вплив карбонільної групи на гідроксил виявляється, зокрема, в тому, що атом водню гідроксильної групи в кислотах значно більш «кислотний», ніж у спиртах: легше заміщується металом і може відщеплюватися у вигляді катіона, наприклад:



З лугом ці кислоти утворюють солі:



Карбонові кислоти є слабкими кислотами, тому їх солі зазнають гідролізу. Залежно від числа карбоксильних груп в молекулі, карбонові кислоти поділяються на одноосновні, двоосновні і т.д.

Оцтова кислота CH_3COOH (температура кипіння $118,1^\circ\text{C}$) була першою кислотою, яка стала відома людині. Вона утворюється при бродінні вина і при сухій перегонці дерева. У промисловості її одержують у великих кількостях шляхом окиснення оцтового альдегіду, що утворюється з ацетилену за реакцією Кучерова.

Оцтова кислота застосовується в дуже багатьох хімічних виробництвах: при отриманні різних барвників, лікарських речовин, штучного волокна, деяких видів пластичних мас і т.д.

Кислоти з великою молекулярною масою, як, наприклад, тверді насичені кислоти пальмітинова $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, стеаринова $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ і рідка ненасичена олеїнова кислота $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, у вигляді естерів поширені в тваринних і рослинних організмах. Природні жири є сумішами естерів, утворених цими кислотами і гліцерином.

До складу твердих жирів входять головним чином естери пальмітинової і стеаринової кислот, а до складу рідких рослинних олій – естери олеїнової кислоти.

При дії водню (у присутності нікелю як каталізатора) рідкі жири перетворюються на тверді внаслідок приєднання водню по місцю подвійного зв'язку між атомами вуглецю в естерифікованих молекулах ненасиченої кислоти.

Як і всі естери, жири піддаються гідролізу (омиленню). Омилення жирів, саме по собі повільне, каталізують сильними кислотами, лугами, оксидами металів або ензимами, що утворюються в живих організмах. Багато естерів карбонових кислот і граничних вуглеводнів мають приємний запах і часто зустрічаються в рослинах, надаючи аромату квітам, запаху плодам і ягодам. Деякі з естерів готуються штучно і під назвою «фруктових есенцій» широко застосовуються в кондитерській справі, виробництві фруктових вод, парфумерії. Оцтово-ізоаміловий естер $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ (грушева есенція) застосовується як розчинник целулоїду.

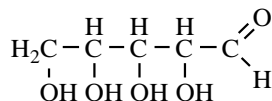
Велике промислове значення мають деякі похідні ненасиченої акрилової кислоти, що легко полімеризуються. Полімери цього естеру тверді, прозорі, стійкі до нагрівання і дії світла. З них виготовляють листи міцного і легкого органічного скла, широко вживаного для різних виробів.

Простим представником двоосновних карбонових кислот є щавелева кислота $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Це тверда кристалічна речовина, легко розчинна у воді. Щавелева кислота у вигляді кислої калієвої солі міститься в багатьох рослинах; застосовується вона при фарбуванні тканин.

До **вуглеводів** належать різні цукри і речовини, що перетворюються на них при гідролізі. Вуглеводи ділять на три групи: **моносахариди, дисахариди і полісахариди**.

Представником простих вуглеводів – **моносахаридів** є глюкоза, або виноградний цукор, – біла кристалічна речовина з солодким смаком, легко розчинна у воді. Глюкоза міститься у великій кількості в соку винограду, в багатьох фруктах, а також у крові тварин і людини.

Глюкоза є альдегідо-спиртом. Її формула:



Глюкоза застосовується при обробці тканин, у виробництві дзеркал і як лікувальний засіб.

Звичайний буряковий цукор $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ належить до групи **дисахаридів**. Він міститься в цукровому буряку (до 15%), в цукровій тростині, в соку берези, клена і деяких фруктів.

У кислому середовищі при нагріванні дисахариди піддаються гідролізу, перетворюючись на моносахариди:



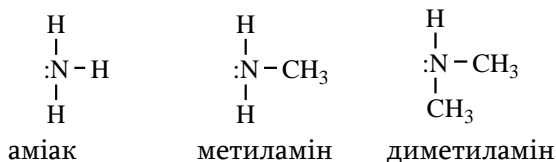
Третю групу вуглеводів утворюють **полісахариди**. Ці сполуки багато в чому відрізняються від моно- і дисахаридів: вони не мають солодкого смаку і більшість з них нерозчинні у воді. Молекули полісахаридів побудовані з ланок, що повторюються, – $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ –, тому склад їх виражається загальною формулою $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_x$. До полісахаридів належать такі речовини як крохмаль і клітковина.

Крохмаль утворюється в результаті фотосинтезу в листі рослин. Він же відкладається «про запас» в бульбах, кореневищах, зернах.

Целюлоза, або клітковина, є головною складовою частиною оболонки рослинних клітин. Найбільш чиста природна целюлоза – бавовняне волокно містить 85-90% целюлози. У деревині хвойних дерев целюлози міститься близько 50%.

Аміни за будовою їх молекул є похідними аміаку. Їх можна розглядати як продукти заміщення одного, двох або усіх трьох атомів водню в аміаку вуглеводневими радикалами.

Нижче для порівняння наведені формули аміаку і кількох амінів



Схожість у будові визначає і схожість властивостей. Подібно до аміаку, аміни можуть приєднувати до себе протони, відбираючи їх від інших молекул.

Велике значення в природних явищах мають **амінокислоти**, в молекулах яких є аміногрупа – NH_2 і карбоксильні групи – COOH . Прикладом звичайної амінокислоти може бути амінооцтова кислота $\text{NH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$.

Амінокислоти отримують при гідролізі білків, складних органічних сполук, без яких неможливе життя.

До складу **білку** входять вуглець, кисень, водень, азот, а часто й інші елементи – сірка, фосфор, залізо. Білки містяться в усіх тканинах організмів, в крові, кістках.

2.5. Неорганічні сполуки вуглецю

2.5.1. Хімічні властивості вуглецю

За електропровідністю вуглець займає проміжне положення між типовими металами і неметалами, тому здатність віддавати електрони в нього майже така ж, як і приєднувати електрони атомів інших елементів. Отже, у хімічних сполуках вуглець утворює в основному ковалентні зв'язки.

У звичайних умовах вуглець мало активний, проте нагрівання підвищує його активність. Так, при нагріванні сажа і вугілля з'єднуються з киснем. Реакція супроводжується виділенням великої кількості тепла. При нестачі кисню утворюється оксид вуглецю (II), або чадний газ. Хімічна активність різних форм вуглецю зменшується в ряду: аморфний вуглець, графіт, алмаз. На повітрі вони займаються при температурах відповідно 300-500°C, 600-700°C і 850-1000°C.

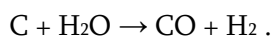
Ступені окиснення +4, -4, зрідка +2 (CO, карбіди металів), +3 (C₂N₂).

Вуглець реагує з багатьма елементами з утворенням карбідів. Продукти горіння – оксид вуглецю CO та діоксид CO₂. Відомий також нестійкий оксид C₃O₂.

Вуглекислий газ CO₂ з водою утворює вугільну кислоту H₂CO₃, яка реагує з багатьма металами з утворенням карбонатів. На Землі найбільш поширені карбонати кальцію та магнію.

Графіт з галогенами, лужними металами та іншими речовинами утворює сполуки включення.

З сіркою вуглець дає сірковуглець CS₂, відомі також CS та C₃S₂. З більшістю металів, бором та кремнієм вуглець утворює карбіди. Важливою в промисловості є реакція вуглецю з водяною парою:

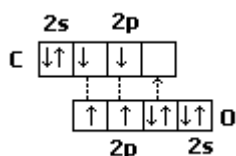


При нагріванні вуглець відновлює оксиди металів до металів, що широко використовується в металургії.

2.5.2. Оксид вуглецю (II), або чадний газ

Оксид вуглецю (II) – це безбарвний газ, без запаху, погано розчинний у воді. Оксид вуглецю (II) – отруйний газ. Легке отруєння викликає слабкість, головний біль, нудоту, блювання. Це пояснюється тим, що CO, потрапивши в кров, з'єднується з гемоглобіном, у результаті останній втрачає здатність приєднувати кисень. Це і приводить до задухи. CO – оксид несолетворний.

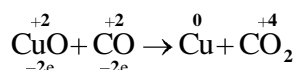
Молекули CO дуже стійкі, оскільки зв'язок між атомами вуглецю і кисню в них потрійний. Механізм утворення такого зв'язку можна зобразити так:



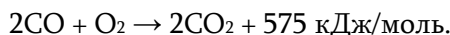
Два зв'язки в молекулі СО виникають за рахунок двох неспарених електронів у атомів вуглецю і кисню. Третій зв'язок утворюється за донорно-акцепторним механізмом за рахунок неподіленої пари електронів на *p*-орбіталі вуглецю (акцептор):



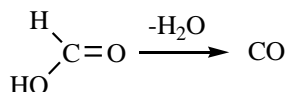
Оскільки в оксиді вуглецю ступінь окиснення вуглецю +2, а найбільш стійкою сполукою вуглецю є оксид вуглецю (IV) зі ступенем окиснення вуглецю +4, для оксиду вуглецю повинні бути характерні відновні властивості, тобто реакції приєднання кисню. Ця властивість оксиду вуглецю використовується при відновленні металів з оксидів:



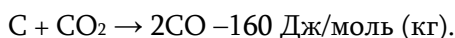
На повітрі оксид вуглецю горить блакитнуватим полум'ям з виділенням великої кількості тепла, що дозволяє використовувати його як газоподібне паливо (генераторний газ):



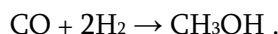
У лабораторії СО можна одержати, відокремлюючи воду сірчаною кислотою від мурашиної кислоти (реакція йде при нагріванні):



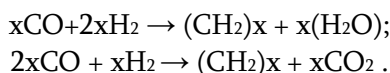
У техніці оксид вуглецю одержують у так званих газогенераторах. Газогенератор – це колоноподібна піч, яку заповнюють твердим паливом (коксом, вугіллям, деревиною) і знизу продувають повітря. Вуглець, що згоряє у нижніх шарах, утворює СО₂, при цьому виділяється велика кількість тепла, за рахунок чого верхні шари палива розжарюються до високої температури. Оскільки кисень повітря витрачається у нижніх шарах на утворення СО₂, верхні шари палива окиснюються не можуть. У цих умовах СО₂, який надходить з нижніх шарів, взаємодіє з вуглецем з утворенням СО:



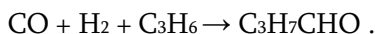
На базі оксиду вуглецю оснований ряд синтезів. Наприклад, одержання метилового спирту:



Одержання рідкого палива взаємодією оксиду вуглецю з воднем:



Нещодавно розроблено спосіб одержання альдегідів і спиртів взаємодією оксиду вуглецю і водню з неграничними вуглеводнями:

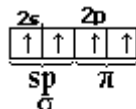


Процес ведуть під тиском у присутності каталізаторів. Більш детально синтез СО-водень буде розглянутий далі.

2.5.3. Оксид вуглецю (IV), або вуглекислий газ

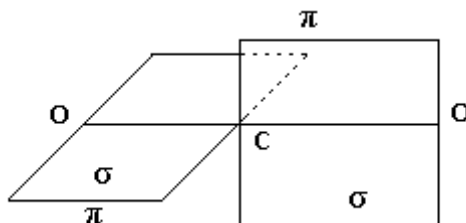
Молекула вуглекислого газу CO_2 має лінійну будову: $\text{O} = \text{C} = \text{O}$.

Схему перекривання атомних орбіталей у молекулі CO_2 можна представити у такий спосіб. Як видно з графічної формули CO_2 , вуглець утворює два σ - і два π -зв'язки з атомами кисню. Будова зовнішнього електронного шару чотиривалентного атома вуглецю:



π -зв'язки, як відомо, можуть утворюватися тільки за рахунок перекривання пелюсток p -орбіталей. Отже, σ -зв'язки атом вуглецю буде утворювати за рахунок перекривання – двох своїх sp -гібридних орбіталей з p -орбітальми атомів кисню.

Спрощено схему σ - і π -зв'язків у молекулі CO_2 можна представити так:

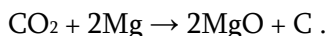


У невеликих кількостях (0,03% за об'ємом) вуглекислий газ завжди є у повітрі. Він не має кольору та запаху. При 194,5 К перетворюється у тверду снігоподібну масу, так званий «сухий лід», який сублімується, не плавлячись.

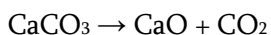
У одиниці об'єму води при 20 °С розчиняється відносна одиниця об'єму CO_2 , зі збільшенням тиску розчинність зростає.

Вуглекислий газ має усі властивості кислотних оксидів. Однак унаслідок того, що відповідний йому гідроксид – вугільна кислота – речовина дуже нестійка, при розчиненні у воді CO_2 практично з нею не взаємодіє.

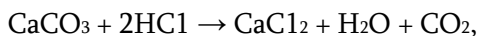
Внаслідок того що в CO_2 вуглець має ступінь окиснення +4, горіти, підтримувати горіння він не може. Для нього не характерні ні окисні, ні відновні властивості, хоча деякі активні метали можуть горіти в атмосфері CO_2 , забираючи в нього кисень:



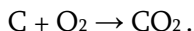
Одержують вуглекислий газ термічним розкладанням солей вугільної кислоти



чи дією на них кислотами:



а також спалюванням горючих копалин:



Вугільний ангідрид або діоксид вуглецю постійно утворюється в природі при всіляких процесах окиснення органічних речовин (гниття рослинних і тваринних решток, спалювання палива, дихання). У великих кількостях він виділяється з тріщин землі у вулканічних місцевостях і з води мінеральних джерел. У лабораторіях діоксид вуглецю звичайно одержують, діючи на мармур CaCO_3 соляною кислотою:



У промисловості великі кількості діоксиду вуглецю одержують як побічний продукт при випалюванні вапна:



Діоксид вуглецю за звичайних умов – безбарвний газ, приблизно в 1,5 раза важчий за повітря, завдяки чому його можна переливати, як рідину, з однієї посудини в іншу. Маса одного літра діоксиду вуглецю при 0°C і при 760 мм.рт.ст. складає 1,98 г. Вода розчиняє значні кількості діоксиду вуглецю; 1 об'єм води при 20°C розчиняє 0,88 об'єму CO_2 , а при 0°C – 1,7 об'єму.

Застосовується діоксид вуглецю при отриманні соди за аміачним способом, для синтезу речовини для отримання солей вугільної кислоти, в бурякоцукровій промисловості, а також для газування фруктових і мінеральних вод, вина, пива і інших напоїв.

Під тиском близько 60 атм. діоксид вуглецю при звичайній температурі перетворюється на рідину. Рідкий діоксид вуглецю зберігають у сталевих балонах. При швидкому виливанні з балона поглинається внаслідок випаровування так багато тепла, що діоксид вуглецю перетворюється на тверду білу снігоподібну масу, яка, не плавлячись, переганяється при мінус $78,5^\circ\text{C}$.

Твердий діоксид вуглецю під назвою «сухий лід» застосовується для охолодження швидкопсувних продуктів, для виробництва і збереження морозива, а також в багатьох інших випадках, коли потрібне отримання низької температури.

Розчин діоксиду вуглецю у воді має злегка кислуватий смак і показує слабокислу реакцію на лакмус, зумовлену присутністю в розчині невеликих кількостей вугільної кислоти H_2CO_3 , що утворилася в результаті оборотної реакції:



Рівновага цієї реакції сильно зрушена вліво, так що не більше 1% розчиненого CO_2 перетворюється на вугільну кислоту.

2.5.4. Вугільна кислота H_2CO_3

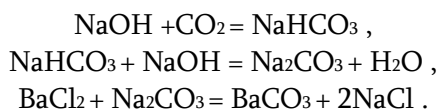
Вугільна кислота H_2CO_3 може існувати тільки у водному розчині. При нагріванні розчину діоксид вуглецю випаровується, рівновага зміщується вліво і, врешті-решт, залишається чиста вода. Формула вугільної кислоти встановлена на підставі аналізу її солей.

Вугільна кислота є дуже слабкою кислотою. У розчині вона розпадається головним чином на іони H^+ і HCO_3^- і лише в незначній кількості утворює іони CO_3^{2-} :



Як кислота двоосновна, вугільна кислота утворює два ряди солей – нормальні і кислі; нормальні солі називаються карбонатами, кислі – гідрокарбонатами.

Солі вугільної кислоти можуть бути одержані або дією лугу на двоокис вуглецю, або шляхом обмінних реакцій між розчиненими солями вугільної кислоти і солями інших кислот. Наприклад:

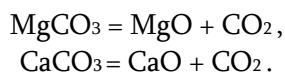


Зі слабкими лугами вугільна кислота в більшості випадків дає тільки основні солі, прикладом яких може служити основний карбонат міді $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$. Мінерал такого складу, що зустрічається в природі, називається малахітом.

При дії кислот, навіть таких слабких, як оцтова, усі солі вугільної кислоти розкладаються з виділенням діоксиду вуглецю. Ця реакція дуже характерна і часто служить для ідентифікації карбонатів, оскільки виділення діоксиду вуглецю легко виявити за шипінням або за допомогою скіпки, що горить.

При більш-менш сильному нагріванні всі солі вугільної кислоти, окрім солей лужних металів, розкладаються з виділенням діоксиду вуглецю. Продуктами розкладання в більшості випадків є оксиди відповідних металів.

Наприклад:

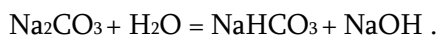


Гідрокарбонати лужних металів при нагріванні переходять в карбонати:



Карбонати калію, натрію і амонію, а також більшість гідрокарбонатів розчинні у воді, карбонати інших металів у воді нерозчинні.

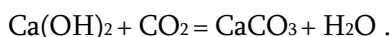
Розчини карбонатів калію і натрію унаслідок гідролізу мають сильно лужну реакцію:



Цим пояснюється, між іншим, їх застосування при пранні білизни (луги сприяють видаленню жирів з брудної білизни).

З солей вугільної кислоти в природі надзвичайно поширений карбонат кальцію CaCO_3 . Він зустрічається в різних видах: вапняк, крейда, мрамур – все це лише різновиди карбонату кальцію. Ця ж сіль міститься майже у всякому ґрунті.

Карбонат кальцію не розчиняється у воді. Тому вапняна вода при пропусканні через неї діоксиду вуглецю каламутніє:



Проте якщо довгий час пропускати крізь вапняну воду діоксид вуглецю, то каламутна спочатку рідина поступово прояснюється і, нарешті, стає абсолютно про-

зорою. Розчинення відбувається внаслідок утворення кислої солі – гідрокарбонату кальцію:



Гідрокарбонат кальцію – речовина нестійка. При кип'ятінні розчину або при тривалому його стоянні на повітрі гідрокарбонат розкладається з виділенням діоксиду вуглецю і утворенням нормальної солі.

Розчинністю гідрокарбонатів у воді пояснюється постійний рух карбонатів у природі. Дощова вода, що містить двоокис вуглецю, поглинений нею з повітря, просочуючись крізь ґрунт і особливо крізь пласти вапняку, розчиняє карбонат кальцію і відносить його з собою у вигляді гідрокарбонату в струмки, річки і моря. Звідти він потрапляє в організми морських тварин і йде на побудову їх скелетів або, втрачаючи двоокис вуглецю, знову перетворюється на карбонат кальцію і відкладається у вигляді пластів.

Окрім карбонату кальцію, в природі зустрічається у великих кількостях карбонат магнію MgCO_3 , відомий під назвою магнезиту. Карбонат магнію, так само, як і карбонат кальцію, легко розчиняється у воді, що містить двоокис вуглецю, переходячи в розчинну кислу сіль.

Деякі карбонати є цінними рудами і служать для отримання металів (наприклад, шпатовий залізняк FeCO_3 , галмей ZnCO_3 і ін.).

У техніці і домашньому вжитку широке застосування мають карбонати і гідрокарбонати натрію і калію.

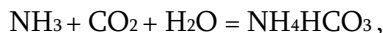
Карбонат натрію Na_2CO_3 , або сода, є одним з головних продуктів хімічної промисловості. У величезних кількостях сода споживається скляною, миловарною, целюлозно-паперовою, текстильною, нафтовою і іншими галузями промисловості, а також служить для отримання різних солей натрію. Застосування соди в домашньому вжитку загальновідоме.

До кінця XVIII століття вся сода, що застосовувалася в промисловості, добувалася виключно з природних джерел. Такими джерелами були природні відкладення карбонату натрію, що зустрічаються в Єгипті і деяких інших місцях, зола морських водоростей і рослин, що виростають на солончаковому ґрунті, і содові озера. У 1775 р. Французька академія наук, зважаючи на нестачу лугів у Франції, призначила премію за винахід якнайкращого способу отримання соди з кухонної солі. Проте минуло шістнадцять років, перш ніж цим питанням зацікавився французький лікар Леблан, який розробив економічно вигідний сульфатний спосіб отримання соди і в 1791 р. здійснив його у виробничому масштабі.

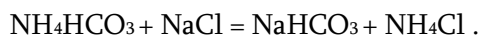
У шістдесятих роках XIX століття бельгійський хімік Сольвей розробив новий «аміачний» спосіб отримання соди з хлористого натрію.

Аміачний спосіб заснований на утворенні гідрокарбонату натрію при реакції між кухонною сіллю і гідрокарбонатом амонію в одному розчині.

У промисловості ця реакція здійснюється таким чином. Концентрований розчин хлористого натрію насичують при охолодженні аміаком, а потім пропускають в нього під тиском діоксид вуглецю, який одержують випаленням вапняку. При взаємодії аміаку, діоксиду вуглецю і води утворюється гідрокарбонат амонію:



який, вступаючи в обмінну реакцію з хлористим натрієм, дає хлорид амонію і гідрокарбонат натрію:

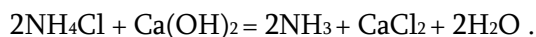


Перебіг цієї реакції зумовлений тим, що гідрокарбонат натрію мало розчинний в холодній воді і виділяється у вигляді осаду, який може бути відокремлений фільтруванням.

При прожарюванні гідрокарбонат натрію розкладається на карбонат, воду і двоокис вуглецю, що знов надходить на виробництво:



Нагріваючи розчин, що містить хлористий амоній, з вапном, виділяють аміак:



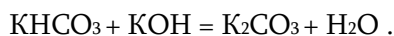
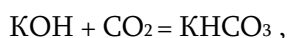
Таким чином, при аміачному способі отримання соди єдиним відходом виробництва є хлористий кальцій, який залишається в розчині після виділення аміаку і має обмежене застосування.

Одержана за аміачним способом сода не містить кристалізаційної води і називається кальцинованою содою.

Частина гідрокарбонату натрію використовується без подальшої переробки. Так, наприклад, він під назвою питної (або двовуглекислої) соди застосовується в медицині, а також замість дріжджів.

Аміачний спосіб майже повністю витіснив сульфатний спосіб Леблана. Головна його перевага перед сульфатним способом полягає в більшій економічності (мала витрата палива).

Карбонат калію K_2CO_3 (поташ) – біла порошокподібна речовина, що розпливається у вологому повітрі і легко розчиняється у воді. Застосовується він при виробництві мила, при виготовленні тугоплавкого скла, у фотографії тощо. Протягом тривалого часу поташ одержували із золи рослин вилуговуванням її водою і випарюванням розчину. Тепер поташ одержують дією діоксиду вуглецю на розчин їдкового калію, що утворюється при електrolізі розчину хлористого калію:

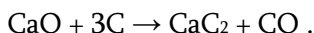
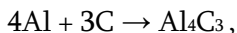


Вельми цікаву в практичному плані сполуку – сечовину, або карбамід, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ одержують взаємодією двоокису вуглецю з аміаком під тиском:

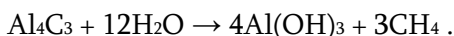
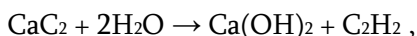


Сечовина є білою кристалічною речовиною, плавкою при $132,7^\circ\text{C}$; вона дуже добре розчинна у воді. Сечовина широко використовується в сільському господарстві: як висококонцентроване азотне добриво і як добавка до корму тварин. На основі сечовини одержують дешеві пластичні маси, так звані карбамідні пластики.

При взаємодії вуглецю з металами чи їх оксидами утворюються карбіди:



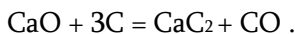
У карбідах вуглець має негативний ступінь окиснення. Карбіди активних металів розкладаються водою:



Сполуки вуглецю з металами і іншими елементами, які щодо вуглецю є електропозитивними, називаються карбідами. Їх одержують при розжарюванні з вугіллям або самих металів, або їх оксидів.

Карбіди є твердими кристалічними речовинами, плавкими при дуже високих температурах. Склад їх найрізноманітніший, такий, що часто абсолютно не відповідає валентностям елементів, що з'єднуються. Одні з карбідів легко розкладаються водою з утворенням вуглеводнів; на інші не діє не тільки вода, але й розбавлені кислоти.

Важливе практичне значення має карбід кальцію CaC_2 , що одержується прожарюванням суміші вугілля з вапном:



Цей процес проводять звичайно в потужних електричних печах.

Відомий також спосіб отримання карбіду кальцію в шахтних печах типу доменних, в яких необхідна для утворення карбіду висока температура (до 2000°C і вище) досягається вдуванням в піч повітря, збагаченого киснем. Цей спосіб дозволяє економити значну кількість електричної енергії, проте поки він ще не знайшов широкого практичного застосування.

Чистий карбід кальцію абсолютно безбарвний і прозорий, технічний же складається з твердих, непрозорих шматків темно-сірого кольору. З карбіду кальцію дією на нього води, одержують ацетилен, широко вживаний в різних виробництвах; значні кількості карбіду кальцію споживаються заводами, що виробляють цінне добриво – ціанід кальцію.

2.5.5. Сполуки вуглецю з сіркою і азотом

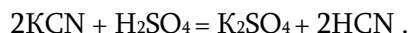
Із сполук вуглецю з сіркою і азотом велике практичне значення мають: сірковуглець CS_2 і синильна кислота HCN .

Сірковуглець CS_2 одержують пропусканням пари сірки крізь шар розжареного вугілля. Це – безбарвна, легка рідина, яка сильно заломлює світло, кипить при 40°C в чистому вигляді, має ефірний запах. При довгому зберіганні сірковуглець жовтіє і набуває неприємного запаху.

Сірковуглець отруйний і легко займається. У ньому добре розчиняються сірка, флуор, йод, різні жири і смолянисті речовини. Великі кількості сірковуглецю витрачаються на боротьбу з різними шкідниками сільськогосподарських культур, але головна маса йде на виготовлення віскози, використовуваної для вироблення одного з видів штучного волокна.

Синильна кислота HCN. При температурі електричної дуги вуглець може безпосередньо з'єднуватися з азотом, утворюючи безбарвний отруйний газ ціан. За своїми хімічними властивостями ціан має деяку схожість з галогенами. Подібно їм, він утворює сполуку з воднем HCN, яка має кислотні властивості і одержала назву ціанистоводневої, або синильної кислоти.

Синильна кислота – безбарвна, дуже летка рідина, яка кипить при 26,5°C і має характерний запах гіркого мигдалю. В лабораторії синильну кислоту одержують, наприклад, дією на ціанід калію KCN сірчаною кислотою:

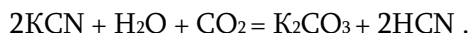


У водному розчині синильна кислота тільки у незначному ступені дисоціює на іони. Синильна кислота – сильна отрута, що навіть в незначних дозах діє смертельно.

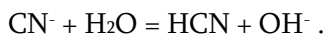
Вільна синильна кислота є одним з кращих засобів боротьби з комахами, паразитами, гризунами і шкідниками садових культур. Вона використовується також в промисловості органічного синтезу. Поводження з синильною кислотою, зважаючи на надзвичайну її отруйність, вимагає великої обережності.

Солі синильної кислоти називаються ціанідами. У практичному відношенні особливо важливі ціаніди лужних металів – калію, натрію, одержувані різними способами, наприклад, прожарюванням суміші коксу і поташу в атмосфері азоту. Найбільше значення має ціанід калію (ціанистий калій).

Ціанід калію KCN – безбарвна кристалічна речовина, легко розчинна у воді. Ціанід калію так само отруйний, як і синильна кислота. На повітрі під дією діоксиду вуглецю він досить швидко розкладається, виділяючи синильну кислоту і перетворюючись на поташ:



Як сіль дуже слабкої кислоти, ціанід калію у воді гідролізується:



Тому розчин його має лужну реакцію і сильно пахне синильною кислотою. Аналогічні властивості має і ціанід натрію. Ціаніди калію і натрію здатні розчинити у присутності кисню повітря срібло і золото. На цьому основане їх застосування для вилучення вказаних металів з руд, крім того, вони використовуються в органічному синтезі, при гальванічному золоченні і срібленні, у фотографії.

2.6. Вуглець у природі

Серед багатьох хімічних елементів, без яких неможливе життя на землі, вуглець є найголовнішим. Хімічні перетворення органічних речовин пов'язані з можливістю атома вуглецю утворювати довгі ланцюги та кільця.

Біогеохімічний цикл вуглецю, звичайно, дуже складний, оскільки він включає не тільки функціонування всіх форм життя, але й перенос неорганічних речовин як між різними резервуарами вуглецю, так і усередині їх. Основними резервуарами вуглецю є атмосфера, континентальна біомаса, включаючи ґрунти, гідросфера з морською біотою та літосфера.

Відомо більше мільйона органічних сполук, тисячі з яких беруть участь у біологічних процесах.

Понад 99% вуглецю в атмосфері знаходиться у вигляді вуглекислого газу.

Близько 97% вуглецю в океанах існує в розчиненій формі, а в літосфері – у вигляді мінералів.

Елементний вуглець присутній в атмосфері в малих кількостях у вигляді графіту і алмазу, а у ґрунті – у формі гумінових кислот.

Асиміляція вуглецю в процесі фотосинтезу веде до утворення відновленого вуглецю, який присутній у біоті, мертвій органічній речовині ґрунту, у верхніх шарах осадових порід у вигляді горючих копалин, і в літосфері – у вигляді розсіяного недоокисненого вуглецю.

В океанах міститься велика кількість розчинених сполук органічного вуглецю, процеси окиснення яких малодосліджені.

Вуглець є основою всіх органічних речовин. Кожен живий організм складається в значній мірі з вуглецю. Вуглець – основа життя, джерелом вуглеводів для живих організмів є CO_2 з атмосфери або води.

В основі будови аморфного вуглецю лежить розупорядкована структура монокристалічного графіту. Це кокс, буре та кам'яне вугілля, сажа, активоване вугілля. Рідкий вуглець можна отримати під тиском вище 105 ат і температурах вище 3700°C . Кокс, сажа, деревне вугілля (твердий вуглець) мають таку ж будову, як і графіт. Для твердого вуглецю також характерним є стан з нерегульованою структурою – так званий «аморфний» вуглець, який не являє собою самостійної модифікації. В основі його будови лежить структура дрібнокристалічного графіту. Нагрів деяких різновидів аморфного графіту вище $1500\text{--}1600^\circ\text{C}$ без доступу повітря викликає їх перетворення на графіт. Фізичні властивості аморфного вуглецю дуже залежать від дисперсності частинок і наявності домішок. Густина, теплоємність, теплопровідність та електропровідність аморфного вуглецю завжди вищі, ніж у графіту.

Ретельні вимірювання вмісту атмосферного вуглецю було розпочато в 1957 році Кіплінгом в обсерваторії Мауна-Лоа. Регулярні вимірювання вмісту атмосферного вуглецю проводяться також на ряді інших станцій. З аналізу спостережень можна зробити висновок, що річна зміна концентрацій зумовлена в основному сезонними змінами циклу фотосинтезу та деструкції рослин на суші. На цей показник також впливає, хоча і в меншій мірі, річний хід температури поверхні океану, від якого залежить розчинність у морській воді. Третім і, мабуть, найменш важливим фактором є річний хід інтенсивності фотосинтезу в океані. Середній за кожен рік вміст вуглецю в атмосфері дещо вищий у північній півкулі, оскільки джерела антропогенного походження розташовані переважно в північній півкулі. Крім того, спостерігаються невеликі міжрічні зміни вмісту, які, мабуть, визначаються особливостями загальної циркуляції атмосфери. Протягом останніх 25 років вміст вуглецю в атмосфері постійно зростає.

Маса діоксиду вуглецю в атмосфері оцінюється цифрою 400 млрд. тонн. В процесі вивітрювання та фотосинтезу щороку з атмосфери поглинається понад 800 млн. тонн CO_2 . Коли б не було механізму колообігу, то за кілька тисяч років вуглець повністю зник би з атмосфери, опинився «захованим» в гірських породах. За сучасними оцінками, маса діоксиду вуглецю, «захованого» в гірських породах, приблизно в 500 разів

перевищує його запаси в атмосфері.

Ще одним переносником вуглецю є метан. Його в атмосфері також чимало – близько 5 млрд. тонн. Але відбувається переміщення метану із нижніх шарів атмосфери в стратосферу і далі в космічний простір. Крім того, метан витрачається під час фотохімічних реакцій. Тривалість існування молекули метану в атмосфері в середньому становить 5 років.

Запаси вуглецю на поверхні планети безперервно поповнюються. Основними джерелами постачання вуглецю вчені вважають космос і мантію Землі. Космічний простір постачає нам вуглець разом з метеоритною речовиною. Мантія планети – основний постачальник вуглецю, причому не тільки під час виверження вулканів, як вважалося раніше, але і при дегазації надр.

Головна невизначеність існуючих оцінок вмісту вуглецю зумовлена недостатньою повнотою даних про площі та вміст вуглецю в торфовищах планети. Більш повільний процес розкладу сполук вуглецю в ґрунтах холодних кліматичних зон приводить до більшої концентрації вуглецю ґрунтів (на одиницю поверхні) в бореальних лісах і трав'янистих зонах середніх широт порівняно з тропічними екосистемами. Проте тільки невелика кількість (кілька відсотків і навіть менше) детриту, який потрапляє щороку в ґрунти, залишається в них впродовж тривалого часу. Більша частина мертвої органічної речовини окиснюється за кілька років. В чорноземах близько 98% вуглецю підстилки характеризується часом обігу близько 5 місяців, а 2% вуглецю підстилки залишаються в ґрунті в середньому протягом 500-1000 років. Ця характерна риса ґрунтоутворювального процесу виявляється також в тому, що вік ґрунтів у середніх широтах, визначений радіоізотопним методом, складає від кількох сотень до 1000 років і більше. Проте швидкість розкладу органічної речовини при трансформації земель, зайнятих природною рослинністю, в сільськогосподарські угіддя зовсім інша. Наприклад, існує думка, що 50% вуглецю в ґрунтах, що використовуються в сільському господарстві Північної Америки, могло бути втрачено внаслідок окиснення, тому що експлуатація ґрунтів почалася до початку минулого століття.

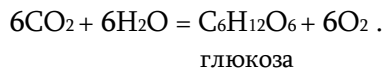
Вуглець – дуже важливий біогенний елемент, який є основою життя на Землі, структурна одиниця величезної кількості органічних сполук, що беруть участь у побудові організмів та забезпеченні їхньої життєдіяльності. Значна частина необхідної для організмів енергії утворюється в клітинах за рахунок окиснення вуглецю. Виникнення життя на Землі розглядається сучасною наукою як складний процес еволюції вуглецевих сполук.

Унікальна роль вуглецю в живій природі зумовлена його властивостями, яких у такому поєднанні не має жоден елемент періодичної системи. Між атомами вуглецю, а також між вуглецем та іншими елементами, утворюються міцні хімічні зв'язки, які, проте, можуть бути розірвані за порівняно м'яких умов. Ці зв'язки можуть бути одинарними, подвійними та потрійними. Здатність вуглецю утворювати чотири рівнозначні валентні зв'язки надає можливість для побудови вуглецевих скелетів різних типів – лінійних, розгалужених, циклічних. Показово, що всього три елементи – вуглець, кисень та водень – складають 98% загальної маси живих організмів. Цим досягається певна економність в живій природі: при практично безмежному структурному різноманітті вуглецевих сполук невелика кількість типів хімічного зв'язку дозволяє набагато

скоротити кількість ферментів, необхідних для розщеплення і синтезу органічних речовин. Особливості будови атома вуглецю лежать в основі різних видів ізомерії органічних сполук. Здатність до оптичної ізомерії виявилася вирішальною в біохімічній еволюції амінокислот, вуглеводів і деяких алкалоїдів.

Згідно гіпотези О.І.Опаріна та більш сучасної гіпотези РНК (рибонуклеїнової кислоти), перші органічні сполуки на Землі мали абіогенне походження. За джерела вуглецю слугували метан та ціанистий водень, які містилися в первинній атмосфері Землі. З виникненням життя єдиним джерелом неорганічного вуглецю, за рахунок якого утворюється вся органічна речовина біосфери, є діоксид вуглецю, який перебуває в атмосфері, а також розчинений в природних водах у вигляді H_2CO_3 . Найпотужніший механізм засвоєння вуглецю (у формі CO_2) – фотосинтез, який здійснюється повсюдно зеленими рослинами. Щороку асимілюється близько 100 млрд. т CO_2 .

Рослини поглинають вуглекислий газ з повітря, виділяючи в атмосферу такий же об'єм кисню. У присутності хлорофілу CO_2 взаємодіє з водою, перетворюючись на більш складні вуглецеві сполуки, наприклад, вуглеводи. Схематично процес утворення вуглеводів може бути представлений рівнянням:



Одночасно утворюється крохмаль та інші різноманітні речовини, з яких складаються рослини.

На Землі існує еволюційно більш давній спосіб засвоєння CO_2 шляхом хемосинтезу. В цьому випадку мікроорганізми-хемосинтетики використовують не променисту енергію Сонця, а енергію окиснення неорганічних сполук. Більшість тварин споживає вуглець у вигляді вже готових органічних речовин. В залежності від способу засвоєння органічних сполук розрізняють автотрофні та гетеротрофні організми.

Окрім основної функції – джерела вуглецю – діоксид вуглецю, розчинений в природних водах і біологічних рідинах, бере участь у підтримці оптимальної для життєвих процесів кислотності середовища.

У складі CaCO_3 вуглець утворює зовнішній кістяк багатьох безхребетних тварин (наприклад, мушлі молюсків), а також міститься в коралах, шкаралупі яєць птахів тощо.

Такі сполуки вуглецю, як HCN , CO , CCl_4 , які переважали в первісній атмосфері Землі в добіологічний період, надалі, в процесі біологічної еволюції, перетворилися на сильні антиметаболіти обміну речовин.

Колообіг вуглецю у природі включає біологічний цикл, виділення CO_2 в атмосферу при згорянні палива, із вулканічних газів, гарячих мінеральних джерел, із повертених шарів океанічних вод та ін.

Біологічний колообіг вуглецю пов'язаний з життєдіяльністю організмів. Біологічний цикл полягає в тому, що вуглець у вигляді CO_2 поглинається із тропосфери рослинами. Потім із біосфери знову повертається в геосферу: з рослинами вуглець потрапляє до організму тварин та людини, а потім, при гнитті тваринних та рослинних матеріалів, – до ґрунту, і у вигляді CO_2 – до атмосфери.

Вуглець – основний біогенний елемент. Він відіграє важливу роль в утворенні живої речовини біосфери. Вуглекислий газ із атмосфери в процесі фотосинтезу, який

здійснюють зелені рослини, асимілюється і перетворюється на численні різноманітні органічні сполуки рослин. Рослинні організми, особливо нижчі мікроорганізми, морський фітопланктон, завдяки виключній швидкості розмноження, виробляють на рік близько $1,5 \cdot 10^7$ т вуглецю у вигляді органічної маси.

Рослини часто поїдаються тваринами. При цьому утворюються більш або менш складні трофічні зв'язки. В остаточному підсумку органічна речовина в результаті дихання організмів, розкладу їхніх трупів, процесів бродіння, гниття та горіння перетворюється на вуглекислий газ або відкладається у вигляді сапропелю, гумусу, торфу, які, в свою чергу, дають початок багатьом іншим каустобіолітам – кам'яному вугіллю, нафті, горючим газам. Біологічний цикл вуглецю закінчується або окисненням і поверненням у атмосферу, або відкладенням у вигляді вугілля чи нафти.

В процесах розпаду органічних речовин величезну роль відіграють бактерії та гриби. В активному колообігу вуглецю бере участь дуже невелика частка всієї його маси. Величезну кількість вугільної кислоти законсервовано у вигляді вапняків та інших порід. Між вуглекислим газом атмосфери і води океану, в свою чергу, існує рухома рівновага.

Водні організми поглинають вуглекислий кальцій, утворюють свої кістяки, а потім з них утворюються пласти вапняків. Із атмосфери було вилучено і захоронено в десятки тисяч разів більше вуглекислого газу, ніж в ній перебуває зараз. Атмосфера поповнюється вуглекислим газом завдяки процесам розкладу органічної речовини, карбонатів тощо, а також в результаті індустріальної діяльності людини. Особливо потужним джерелом є вулкани, гази яких складаються головним чином із вуглекислого газу та водяної пари. Деяка частина вуглекислого газу і води, що потрапляють в атмосферу при виверженні вулканів, виділяється з осадових порід, зокрема, вапняків, при контактній магми з ними і їх асиміляції магмою. В процесі колообігу вуглецю відбувається неодноразове його фракціонування за ізотопним складом, особливо у магматогенному процесі (утворення CO_2 , алмазів, карбонатів), при біогенному перетворенні органічної речовини (вугілля, нафти, тканин організмів тощо).

Життя на Землі і газовий баланс атмосфери підтримуються відносно невеликою кількістю вуглецю, що бере участь у малому колообігу і міститься в тканинах рослин ($5 \cdot 10^{11}$ т) тварин ($5 \cdot 10^{16}$ т). Основна маса вуглецю акумульована в карбонатних відкладах дна океану ($1,3 \cdot 10^{16}$ т), кристалічних породах ($1,0 \cdot 10^{16}$ т), кам'яному вугіллі і нафті ($3,4 \cdot 10^{15}$ т). Саме цей вуглець бере участь у повільному геологічному колообігу.

За останні 200 років відбулися значні зміни в континентальних екосистемах внаслідок зростаючого антропогенного впливу. Коли землі, зайняті лісами і травами, перетворюються на сільськогосподарські угіддя, органічна речовина, тобто жива речовина рослин і мертва органічна речовина ґрунтів, окиснюється і потрапляє в атмосферу в формі CO_2 . Якась кількість елементарного вуглецю може бути похована в ґрунті у вигляді деревного вугілля (як продукт, що залишився від згорання лісу) і, таким чином, вилучатися із швидкого обігу в вуглецевому циклі. Вміст вуглецю в різних компонентах екосистем змінюється, оскільки відновлення і деструкція органічної речовини залежать від географічної широти і типу рослинності. Були проведені численні дослідження, які мали на меті розв'язати існуючу невизначеність в оцінці змін запасів вуглецю в континентальних екосистемах. Очевидно, інтенсивність фотосинтезу зростає зі збільшенням концентрацій CO_2 в атмосфері. Основні характеристики глобально-

го вуглецевого циклу добре вивчені. Стало можливим створення кількісних моделей, які можуть бути покладені в основу прогнозів підвищення концентрацій в атмосфері при використанні певних сценаріїв викиду.

Якщо інтенсивність викидів в атмосферу залишиться постійною або буде зростати дуже повільно, то до кінця XXI століття концентрація атмосферного CO_2 приблизно на 60% перевищить доіндустріальний рівень. Якщо інтенсивність викидів протягом найближчих чотирьох десятиріч зростатиме в середньому на 1-2% на рік, а у майбутньому темпи її зростання не уповільняться, то подвоєння вмісту CO_2 в атмосфері порівняно з доіндустріальним рівнем відбудеться до кінця XXI століття. Підвищення концентрації вуглекислого газу в атмосфері обумовлює так званий "парниковий ефект" – збільшення температури на Землі. За розрахунками ООН при підвищенні загальної температури нижніх шарів атмосфери на $1,5^\circ\text{C}$, що за нинішньої ситуації з викидами може статися вже до 2025 року, танення льоду на полюсах планети призведе до підвищення рівня Світового океану на 25 см.

Карбонати, або солі вуглецевої кислоти H_2CO_3 , – один із головних компонентів земної кори. Карбонати складають 14% осадової оболонки Землі. З неорганічних сполук вуглецю в природі відомо близько 100 мінералів, але головним породотвірним мінералом є кальцит, або карбонат кальцію. Кальцитові породи складають багатокілометрові шари на просторах континентів, утворюючи цілі гірські системи.

При взаємодії Cu^{2+} та CO_3^{2-} осаджуються важкорозчинні основні карбонати, що зустрічаються в природі у вигляді дуже красивих мінералів – зеленого малахіту $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ та синього азуриту $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$.

Карбонати відіграють важливу роль у складі земної кори, будові ландшафтів, формуванні корисних копалин. Найбільш поширеними є кальцит, магнезит, сидерит, малахіт, церусит та ін. Карбонати утворюють осадові (вапняк, доломіт, мергель та ін.) та метаморфічні (мармур та ін.) гірські породи, що складають більше, ніж 20% усіх осадових порід на Землі.

Вапняк – осадова порода, складена переважно карбонатом кальцію – кальцитом. Завдяки масовому поширенню, легкості обробки та хімічним властивостям вапняк добувається і використовується частіше, ніж інші породи, поступаючись тільки піщано-гравійним відкладенням. Вапняки бувають різних кольорів, в тому числі – чорного, але найчастіше зустрічаються породи білого та сірого кольору, часто з коричневим відтінком. Густина 2,2-2,7 г/см³. Це м'яка порода, лезо ножа легко залишає подряпини. Як і ряд інших гірських порід осадового походження, вапняки мають шарувату будову. Чистий вапняк складається тільки з кальциту (іноді з невеликим вмістом іншої форми карбонату кальцію – арагоніту). Мають місце і домішки. Подвійний карбонат кальцію та магнію – доломіт, як правило, міститься в змінних кількостях, і можливі всі переходи між вапняком, глинистим вапняком і доломітом.

В процесі відкладення вапняку вода приносить також глинисті частинки, порода стає глинистою, стираються чіткі межі між вапняком, глинистим вапняком і глинистим сланцем. Кремень також є звичайною домішкою. При метаморфізмі по мірі того, як перекристалізація кальциту охоплює всю породу, виникає мозаїчна структура (агрегат із чітко обмежених, щільно розташованих ізометричних зерен приблизно однакового розміру).

3. Види горючих копалин і їхня роль у господарстві України

До горючих копалин (ГК) відносять різноманітні вуглецеві органічні речовини, що залягають у надрах у вигляді різних скупчень. За агрегатним станом розрізняють тверді, рідкі і газоподібні ГК. До твердих горючих копалин (ТГК) відносять торф, буре і кам'яне вугілля, антрацити, горючі сланці, сапропелі, а також перехідні і змішані різновиди твердих вуглецевих речовин.

До рідких горючих копалин відносять різні нафти і нафтоподібні речовини, що являють собою рідини різної в'язкості, а іноді і затверділі нафтовмісні породи (природні асфальти, озокерит). Газоподібні горючі копалини – природні горючі гази, що знаходяться в надрах земної кори як у вигляді окремих родовищ, так і розчинені в нафті.

Археологічними розкопками доведено, що видобуток нафти проводився на Аравійському півострові понад 6000 років тому. Вже тоді нафту (від мідійського слова «нафата») використовували як «земляну олію», горючий матеріал, для освітлення, а також як зв'язуючий матеріал у будівництві, як мастильний матеріал і як лікувальний засіб. У XIII столітті мандрівник Марко Поло писав, що *«на грузинському кордоні є джерела олії і багато її: сотні суден можна навантажити тією олією. Їсти її не можна, а можна палити і мазати нею верблюдів, у яких сверблячка і короста. Здалеку приходять за тією олією і по всій країні тільки її і палять»*. В Україні, у Прикарпатті в XIII ст. місцеві жителі рили колодязі і переганяли нафту («скельний олій») для одержання «гасла», «гасу» і «масловиці». У Китаї природний газ здавна використовували для освітлення й опалення. Широке використання газу в промисловості і побуті починається з другої половини XIX століття, коли були споруджені перші газопроводи.

З усіх ТГК найважливішим за запасами (табл. 1.7) і необхідністю є **кам'яне вугілля**. Воно займає значне, а іноді й основне місце в енергетиці багатьох країн, є сировиною для коксування, для якого видобувається 25-30% від його загальної кількості. Найбільші центри металургійної, хімічної і ряду інших енергоємних галузей промисловості створювалися, як правило, у районах, багатих на вугілля. При коксуванні кам'яного вугілля утворюється кокс, використовуваний як твердий відновник у металургії, і побутове бездимне паливо, а також газоподібні продукти (кам'яновугільна смола, бензолні вуглеводні, аміак, коксовий газ). До асортименту коксохімічної продукції входять багато речовин (близько 1000 найменувань), споживачами яких є хімічна промисловість (виробництво органічних барвників, вибухових речовин, лаків, пластмас, синтетичного каучуку, фармацевтичних препаратів, синтетичних вітамінів), металургійна промисловість, сільське господарство, залізничний і автодорожній транспорт. Згідно з прогнозами Міжнародної енергетичної асоціації, видобуток вугілля збільшуватиметься.

Таблиця 1.7 – Розвідані запаси викопного палива, млрд. т у.п.*

Вид палива	Увесь світ	Європа	Україна
Вугілля	799,8	72,6	34,00
Нафта	199,4	3,8	0,23
Газ	172,8	6,5	1,10
Усього	1172	72,9	35,33

* За даними Світового енергетичного конгресу, 1998 р.

У Східній Європі є великі запаси **торфу**, що використовується як місцеве паливо, в електроенергетиці, сільському господарстві, а також як сировина для виробництва кормових дріжджів і цукру, легких тепло- і звукоізолюючих будівельних матеріалів, восків і різноманітних хімічних продуктів, активованого вугілля і твердих відновників. У країнах СНД розвідано 160-180 млрд. т торфу, або близько 60-65% світових запасів у більш ніж 60 тис. торфових родовищ. Торф розвіданий тільки в 30 країнах світу, причому запаси його невеликі, у США, наприклад, вони не перевищують 14 млрд. т. Запаси торфу в Україні складають 2,25 млрд. т.

Великі запаси **бурого вугілля**, сприятливі гірничо-геологічні умови залягання, що дозволяють у більшості випадків здійснювати видобуток найбільш економічним відкритим способом, а також унікальність фізико-хімічних і технологічних властивостей ставлять його на провідне місце як паливо і технологічну сировину. Основна частина бурого вугілля, що видобувається, використовується як паливо, тільки незначна частина його знаходить технологічне застосування як сировина для одержання гірського воску, коксу і напівкоксу, а також гумінових препаратів. Частка бурого вугілля серед світових запасів викопних енергоносіїв, видобуток яких може бути рентабельним на сучасному рівні техніки, складає 16%.

Горючий сланець – це тверда горюча порода, в якій переважає мінеральна складова, а вміст органічної речовини (керогену) не перевищує 60%.

Кероген є біо- і геохімічно перетвореною залишковою органічною речовиною, здатною при нагріванні без доступу повітря перетворюватися на рідкі і газоподібні продукти. Багато фахівців вважають горючі сланці найпоширенішою ТГК в земній корі. Підраховано, що в земній корі знаходиться близько 650 трлн. т керогену горючих сланців, у той час як загальні геологічні запаси нафти складають не більше 2 трлн. т. Основні ресурси – близько 430-450 трлн. т. зосереджені в США (штати Юта, Колорадо, Вайомінг).

Геологічні запаси менілітових сланців на території України до глибини 200 м складають понад 500 млрд. т. Вони залягають потужними шарами від десятків до 1500 м смугою уздовж Східного схилу Карпат на рівнинах, що безпосередньо прилягають до гірського масиву від кордону з Польщею на півночі і до Румунії на півдні. Кількість горючих речовин в окремих пробах сухих сланців коливається від 12 до 35%, теплота згоряння – від 3,75 до 10,0 МДж/кг. При видобутку і дробленні теплота згоряння у середньому складає 5-6 МДж/кг. Вихід летких речовин у середньому складає 50% на органічну масу, вміст водню і кисню в горючій речовині – відповідно 6,5-7,5% і 16-20%, вміст сірки на суху речовину 1,5-3,5%, причому 65% від загального вмісту складають сульфідні і дисульфідні (пірит і марказит) і тільки 5-15% – сульфати.

Бовтиські сланці (Центральна Україна), що залягають на глибині 150-300 м, мають теплоту згоряння 8-12 МДж/кг. Запаси родовища дозволяють побудувати 3-4 розрізи потужністю по 15-20 млн. т на рік при коефіцієнті розкриття (відношення потужності розташованих вище порід до потужності шару вуглистої сланцю) 8 – 10.

Велику роль в економіці усього світу й окремих країн відіграють **нафта і природний газ**. Вуглеводні нафти і природного газу є основою сучасної енергетики і промисловості органічного синтезу. З нафти виробляють пальне для двигунів внутрішнього згоряння (бензин, гас, дизельне паливо), паливо для газових турбін і котельних

установок, великий асортимент мастил, олив, парафіни, бітуми для дорожнього будівництва і гідроізоляції, сажі для гумової й електротехнічної промисловості, кокс для виробництва електродів і безліч інших продуктів. Нині з нафти і нафтопродуктів синтезовано понад 20 тис. органічних сполук.

Природний газ – зручне енергетичне і побутове паливо та хімічна сировина. 85% газу, що видобувається, використовується в енергетичних цілях, 15% – для виробництва хімічних продуктів. Запаси природного газу в регіоні Європейської Економічної Комісії (ЄЕК), яка включає 56 країн – 68,7 трлн. м³. При очікуваному річному споживанні газу в регіоні 1,62 трлн. м³ на рік їх вистачить на 43 роки. Промислові запаси природного газу в Росії складають 47 трлн. м³, а видобуток 500 млрд. м³/рік. Навіть при збільшенні видобутку до 700 млрд. м³ їх вистачить на 67 років. Прогнозні запаси природного газу в Росії перевищують 250 трлн. м³.

Найбільші родовища газу – Північне (Катар), Південний Парс (Іран), Даулетабад-Донмез (Туркменістан), Панхендл-Юготон у США, Гронінген у Нідерландах, Хассі-Р'Мель в Алжирі, у Західному Сибіру – Уренгойське, Ямбурзьке, Заполярне і Ведмеже, а також Уктильське в Республіці Комі, Оренбурзьке, Астраханське (Росія), Газлі в Середній Азії, Гхавар (Саудівська Аравія), Пазанан (Іран), Троль (Норвегія) та ін.

Розвідані запаси газу в Україні складають 1,1 трлн. м³, нафти – 228 млн. т, а прогнозні, відповідно, в 4,5 разів більші. Уже розвіданих запасів газу вистачить на 50 років при сучасному рівні видобутку.

Нафта – основне джерело енергії в більшості країн світу. У 1998 році 90% нафти використано в енергетичних цілях. Темп найбільш раціонального використання нафти як хімічної сировини наростає швидше, ніж як джерела енергії (палива). За десятиріччя з 1970 по 1980 р. споживання у світі нафти як хімічної сировини виросло на 11%, а як палива – на 6,2%. Загальне споживання нафти за всі роки склало 50 млрд. т, у тому числі 25 млрд. т використано за 10 років (1980-1989 рр.)

У світі відомо близько 30 тис. нафтових родовищ, однак тільки 15% з них належать до великих, у яких геологічні запаси перевищують 3 млн. т. 30 родовищ нафти мають придатні для вулечення запаси понад 500 млн. т і належать до родовищ-гігантів.

Найбільші родовища нафти: Гавар (10,1) і Сафанія (2,9) у Саудівській Аравії, Бурган (2,2) у Кувейті, Киркук (2,1) і Ер-Румайла (1,8) в Іраку, Лашнільяс (1,5) у Венесуелі, Хассі-Месауд (1,4) в Алжирі, Гечсаран (1,5), Марун (1,4), Агаджи (1,3) в Ірані, Серіп (1,1) у Лівії, Прадхо-Бей (1,4 млрд. т початкових запасів) у США (Аляска).

4. Умови залягання і способи видобутку горючих копалин

У геології Землі особливе місце займає верхня оболонка земної кулі, товщиною 15-70 км, яка називається земною корою. Вона складена різними гірськими породами, серед яких є усі види ГК. За збереженими залишками органічного життя на землі в різні періоди геологічного часу складена геохронологічна шкала, що відбиває час і послідовність утворення тих чи інших залягань у земній корі.

У 2004 році Міжнародною геологічною спільнотою прийнята нова редакція геохронологічної шкали. Ми наводимо нижче старий і новий її варіанти (табл. 1.8, 1.9).

Таблиця 1.8 – Геохронологічна шкала

Ера	Період	Епоха	Тривалість, млн. р.
Кайнозой – Kz	Четвертинний, Q	Сучасна	1
		Пізньочетвертинна Середньочетвертинна Ранньочетвертинна	
	Третинний, Tg	Неоген Пліоценова Міоценова	25–30
Палеоген Олігоценова Еоценова Палеоценова		30–35	
Мезозой – Mz	Крейдовий, Cg	Пізньокрейдова Ранньокрейдова	55–60
	Юрський, J	Середньоюрська Ранньоюрська	25–35
	Тріасовий, Tg	Пізньотріасова Середньотріасова Ранньотріасова	30–35
Палеозой – Pz	Пермський, P	Верхньопермська Ранньопермська	25-30
	Кам'яновугільний (карбон), C	Пізнокам'яновугільна Середньокам'яновугільна Ранньокам'яновугільна	50–55
	Девонський, D	Пізньодевонська Середньодевонська Ранньодевонська	45–50
	Силурійський, S	Пізносилурійська Ранньосилурійська	40–45
	Ордовикський, O	Пізноордовикська Середньордовикська Ранньордовикська	70–80
	Кембрійський, Cm	Пізнокембрійська Середньокембрійська Ранньокембрійська	70–90
Протерозой – Pr			600–900

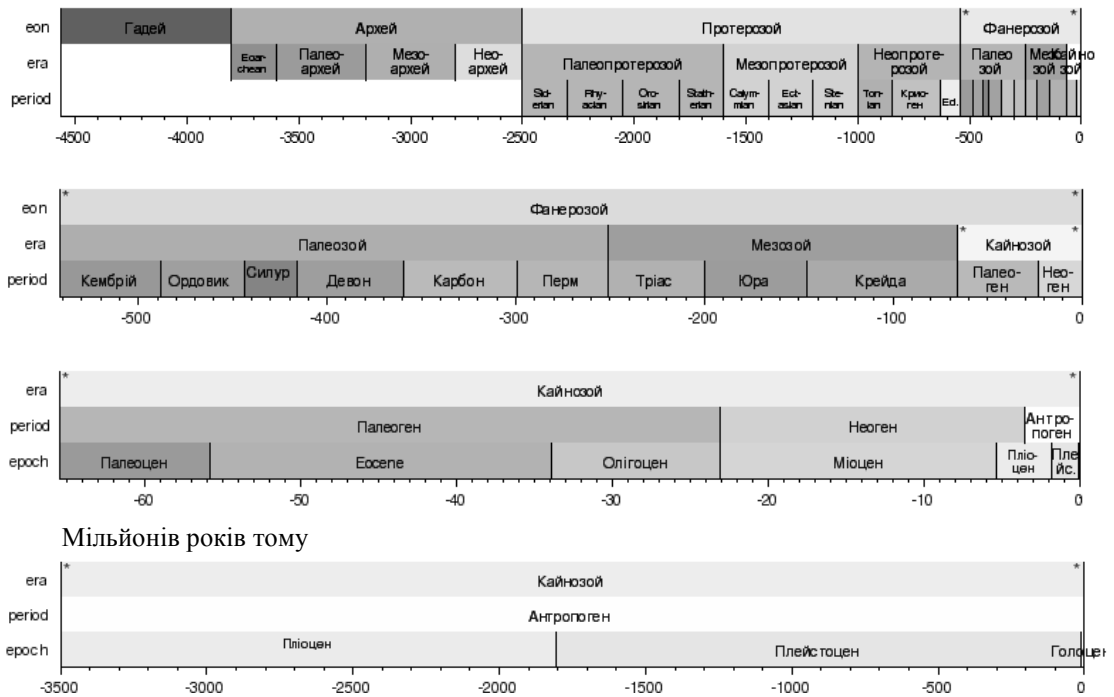
Геохронологічна схема охоплює період часу від зародження життя на землі понад 2 млрд. років тому до сучасної епохи. Відповідно до цієї схеми вся історія появи і розвитку органічного життя на Землі поділена на ери (групи), кожна ера поділена на періоди (чи системи), а ті, у свою чергу, – на епохи (чи відділи).

Утворення ГК відбувалося нерівномірно. В окремі геологічні періоди воно різко прискорювалося, сповільнювалося чи припинялося, у результаті чого ГК розподілені дуже нерівномірно в гірських породах, що належать до різних геологічних епох. Так, наприклад, накопичення викопного вугілля належить в основному до карбону (9%), пермського (35%), юрського і крейдового (53%) періодів, поклади нафти і природного газу зустрічаються у всіх геологічних ерах, крім протерозою.

Протягом усіх періодів існування Землі відбувалися зрушення і переміщення земної кори, причому розмір і характер їх були неоднаковими, як за періодами, так і за територією. На території материкових платформ протягом геологічних епох відбува-

лися лише повільні рухи у вертикальному напрямку, причому при опусканні ці ділянки, як правило, затоплювалися морями, а при підйомі виступали з води. Розташовані між платформами області тектонічних рухів переміщувалися у вертикальній і горизонтальній площинах, і утворювали геосинкліналі, для яких характерна наявність великих товщ осадових порід. Шари осадових порід накопичувалися й у платформних областях, утворюючи шари різних гірських порід, серед яких накопичувалися і ГК.

Таблиця 1.9 – Геохронологічна шкала за Міжнародною геологічною спілкою (2004 р.)



Великі площі суцільного чи острівного залягання ГК, які характеризуються спільністю умов утворення у часі, називають басейнами. Вони займають нерідко десятки тисяч квадратних кілометрів. Окремі частини басейнів, відособлені географічними, геологічними чи іншими ознаками, які вмщують ГК, називають родовищами чи районами. Тверді горючі копалини залягають у вигляді горизонтальних чи похилих пластів різної потужності, що знаходяться на різній глибині від поверхні, а також у вигляді лінз різної товщини і довжини.

Вугілля. У геологічній історії землі утворення вугільних пластів пов'язане з виникненням і розвитком світу рослин. Найдавніші з твердих горючих копалин – сапропелітове вугілля і горючі сланці, утворилися зі скупчень ще примітивних підводних рослин (водорості) і планктону на дні водойм. Родовища такого вугілля відомі з початку палеозою, тобто, вони утворилися близько 500 млн. років тому.

Серед більш пізніх родовищ сапропелітового вугілля відоме перехідне вугілля, яке містить матеріал вищих наземних рослин.

Дрібні родовища гумусового вугілля, утвореного з матеріалу вищих наземних

рослин, відомі у відкладах девону. Серед рослин цього періоду описані порівняно високоорганізовані види вищих рослин, розквіт яких відбувся у наступні кам'яновугільний і пермський періоди. До відкладів кам'яновугільного і пермського періодів відносять багато великих родовищ найбільш цінного кам'яного вугілля.

Нагромадження сапропелітів починається з кембрійського періоду, який є першим найбільш раннім періодом, з якого можна простежити поступову еволюцію фауни і флори. В ордовіку утворилися Прибалтійські сланці, силурійське гумусове зольне вугілля відоме в декількох районах країн СНД і далекому зарубіжжі. У середині девонського періоду виникли перші нечисленні поклади гумусового вугілля промислового значення (барзасити).

Розрізняють лімнічні (озерні) і паралічні (приморські) вугільні басейни. Вугільні шари поділяються на автохтонні, що утворилися на місці існування вихідного матеріалу, і алохтонні, що утворилися з принесеного вихідного матеріалу.

Пласти вугілля мають просту і складну будову. У більшості випадків вугільні пласти складаються з кількох вугільних пачок, розділених породними прошарками. Породи основи пласта утворюють його підшву, а породи, що перекривають – покрівлю. Відстань по нормалі від підшви до покрівлі складає потужність пласта, корисна потужність пласта – це сума потужностей вугільних пачок.

Робочою потужністю пласта чи шару називають ту частину пласта, що виймають за один технологічний цикл. Мінімальна робоча потужність пласта – це та потужність, при якій розробка пласта технологічно можлива й економічно доцільна. Ця величина залежить від гірничо-геологічних умов, якості вугілля, кута падіння пласта і різна для різних басейнів. На Донбасі вона складає 0,45, для порівняння – у Кузбасі 0,85, у Караганді – 0,6 м.

Коефіцієнт вугленості басейну характеризує відношення сумарної потужності вугільних пластів до загальної потужності вугільних відкладів. На Донбасі він дорівнює 0,6%, у Кузбасі – 1,6, а в Караганді на деяких ділянках доходить до 5,0%.

У залежності від кута падіння пласти поділяють на пологі (кут падіння до 25°), похилі (25–45°) і круті чи крутопадаючі (більше 45°).

Гірничі роботи з виїмки вугілля можуть проводитися відкритим і підземним способом. Розробка вугільних пластів у розрізах (кар'єрах) і шахтах проводиться шляхом його розпушення і виїмання з наступним навантаженням і транспортуванням на поверхню. Способи розробки вугільних пластів і транспортування вугілля впливають на властивості і склад маси – крупність, кількість домішок породи, вологість тощо.

За геотектонічними ознаками всі басейни поділяються на три типи: геосинклінальний, перехідний та платформний. Географічне розміщення вугільних басейнів на Земній кулі закономірне. Зміна епох розквіту рослинності епохами пригнічення зумовила нерівномірність розповсюдження скупчень горючих копалин в часі (стратиграфічна закономірність). Зміна тектонічних обстановок приводила до змін в розподілі суші та моря, ділянок зносу та накопичення осадів, зміни гідрогеологічних умов. Палеографічні закономірності зумовили відмінності в рельєфі та вертикальній кліматичній зональності. Тектонічні закономірності привели до створення басейнів та поступових змін початкового залягання пластів, зумовили формування структур басейнів та їх сучасне розміщення в земній корі.

Безперервні зміни в стані Землі приводили не тільки до створення родовищ, але і до їх руйнування. Незважаючи на тривалість та складність геологічної історії формування та руйнування родовищ твердих горючих копалин, вченим вдалося з'ясувати закономірності розповсюдження вугільних родовищ в земній корі, оцінити їх перспективи та прогнозувати якість вугілля.

Ще у 1937 році академік П.І. Степанов встановив, що в осадовій оболонці земної кори, починаючи з девону, коли з'явилися перші промислові скупчення вугілля, виділяється три максимуми вугленакопичення. Перший збігається з пізнім карбоном, другий з тріасом, третій – з початком пізнього крейдового періоду. Аналіз розміщення вугільних родовищ дозволив виділити площі, в межах яких в певний геологічний період здійснювалося найбільше накопичення вугленосних відкладів та органічної маси. Простеживши розміщення цих площ на земній кулі, П.І. Степанов відкрив пояси вугленакопичення, а в межах поясів вузли, з якими пов'язані максимуми вугленакопичення нашого часу.

Вугільні родовища України за часом накопичення такі: Львівсько-Волинський та Донецький – басейни карбонового віку, Дніпровський – басейн кайнозойного віку.

Донецький басейн (Донбас) – головний постачальник енергетичного та технологічного вугілля для промисловості України. В геологічній структурі Донбасу присутні породи докембрійського, палеозойського, мезозойського та кайнозойського віків.

Докембрійські метаморфічні породи фундаменту виходять на поверхню уздовж південної межі Дніпровсько-Донецької западини, від периферії до центру ці породи занурюються на глибину до 15 тис. м. Виходи девонських відкладень являють собою темно-бурі піщано-глинисті сланці з прошарками вулканічних туфів, а в верхній – вулканогенно-осадовій товщі, складені сірими пісковиками, різнокольоровими піщаноглинистими сланцями та туфами. Загальна потужність девону досягає 750 м. Кам'яновугільні відклади карбону залягають на різних горизонтах девону або безпосередньо на кристалічному фундаменті. Потужність карбону дуже різна в межах ділянок різної тектонічної будови. В західній частині Дніпровсько-Донецької западини вона складає 4 км, а в центральній частині Донбасу до 18 км. В розрізі морських, прибережно-морських, дельтових, алювіальних озерних та болотних утворень карбону переважають теригенні породи (пісковики, алеволіти, аргіліти), серед яких простежуються понад 300 пластів та прошарків вугілля потужністю від 0,3 м до 2,5 м.

У тектонічному відношенні Донецький вугільний басейн розташований частково в межах Дніпровсько-Донецької западини. Південною межею Донбасу є Український щит. В межах Донецької складчастої споруди виокремлені великі субшироко складчасті структури. Основні структури такі: Головна антикліналь з примикаючими до неї з півночі Головною синкліналлю та з півдня – Першою південною синкліналлю. Велике Ровенецьке поперечне підняття розділяє ці структури на західну та східну частини, які замикаються поблизу Ровенецького підняття. Складчасті структури супроводжуються численними розривними порушеннями та ускладнені скидами та насувами, які паралельні напрямку складчастості. Поперечні підняття, як правило, сполучені з паралельними їм скидами. Значна тектонічна порушеність, особливо в північній частині розвитку дрібної складчастості, є перешкодою для розробки вугільних пластів. Крім значної порушеності пластів, несприятливим для розробки родовищ є також га-

зоносність пластів. При розробці глибокозалягаючих горизонтів (глибше 500-700 м) починають виявлятися раптові викиди вугілля та газу.

Львівсько-Волинський басейн має потужність пластів 0,6-1,5 м. Залягання пологі. Вугілля представлене прошарками гумітів та сапропелітів. У вугленосній товщі нижнього та середнього карбону нараховані близько 30 пачок та лінз сапропелітів. Сапропеліти переважають у південній частині басейну. Частіше сапропелітами представлені верхні або нижні пачки пластів, рідше вони спостерігаються серед гумусного вугілля та вмісних порід. Потужність сапропелітів коливається від 0,5 до 1,0 м, досягаючи в окремих місцях 1,5 та 2,65 м. Розмір запасів сапропелітів значно менший, ніж запасів гумусового вугілля, однак вони достатньо великі, щоб розглядати питання про їх розробку.

Дніпровський буровугільний басейн поєднує 27 родовищ на території 5 центральних областей України, які мають промислове значення. Глибина залягання вугільних пластів від 10 до 150 м, вугілля м'яке буре, гумітове та гуміто-ліптобіолітове.

Торф'яні родовища розташовані нерівномірно відповідно кліматичних та ґрунтово-ботанічних зон. Розповсюдженість торф'яних родовищ пов'язана з географічною широтою, рельєфом та геоморфологічною будовою місцевості. В Україні розташовано понад 2500 родовищ торфу середньої глибини залягання 1,4 м та запасами понад 2260 млн. т. Зараз в Україні вироблено 45% розвіданих запасів.

Якщо вугленосні породи залягають на глибині і не виходять на поверхню, їх можна виявити лише за допомогою гравіметрії, магнітометрії, сейсмічних методів та інформації з супутників, що дає можливість зробити висновки про вугленосність району та окреслити його. Після відкриття родовища проводять його детальне вивчення – розвідку. Вона складається з простеження пластів родовища на поверхні за допомогою неглибоких свердловин та гірничих виробок – шурфів та дудок. Отримані дані носять на план місцевості та отримують так звану пластову карту.

Розвідка родовища на глибині здійснюється бурінням глибоких свердловин. Свердловини звичайно розміщують у певному порядку, наприклад, через 100, 200, 500 м чи більше. Це дає можливість встановити структурні особливості родовищ, стратиграфічний розріз вугленосної товщі, кількість пластів, їх потужність, якість вугілля.

Достатньо розвідане вугільне родовище починають розробляти. Видобування вугілля може здійснюватися двома способами, в залежності від умов його залягання. Якщо вугілля залягає на малих глибинах, а його пласти мають достатню потужність, тоді видобування можна здійснювати відкритим способом. Він полягає в тому, що на початку поклад розкривають – знімають породи, які перекривають вугілля, а потім здійснюють екскаваторну виїмку вугілля. Цей спосіб видобування найбільш економічний, дозволяє широко використовувати високопродуктивну техніку. Здебільшого вугілля залягає глибоко, а потужність не настільки велика, щоб виправдати витрати по зняттю всієї товщі порід, які перекривають вугільні пласти. У такому випадку здійснюється підземне видобування. Цей спосіб менш економічний, складний, більш витратний. Але тільки завдяки йому можливе видобування найбільш високоякісного кам'яного вугілля та антрацитів, які залягають на великих глибинах. Підземний спосіб видобування вугілля полягає в тому, що проходять стовбур (ствол) шахти, який являє собою колодязь великого перетину глибиною до кількох сотень метрів. На тому горизонті, де шахта перетинає пласт ву-

гілля, проходять тунелеподібні виробки – квершлагги і бремсберги, які служать для відкати (конвеерами, електровозами тощо) видобутого вугілля в напрямку скіпового ствола шахти, по якому воно підіймається на поверхню. Основне видобування вугілля здійснюється в очисних виробках, або лавах, по усьому пласту, після чого виробка тимчасово закріплюється, а потім обрушується, або закладається породою.

Сучасна шахта – велике складне механізоване підприємство, значна частина якого розташована під землею. На поверхні знаходиться лише копер, на якому закріплені шківни підйомного механізму, та поряд з ним машинне відділення підйомника. Поряд розташовані бункери з видобутим вугіллям та різні допоміжні споруди. Все складне господарство шахти розміщене під землею. Близько до ствола шахти в спеціальній камері розміщені потужні насоси, які відкачують воду. Вентилятори нагнітають потужний струмінь свіжого повітря, що дає можливість працювати шахтарям. Процес безпосереднього видобування вугілля на пологих пластах здійснюється за допомогою гірничих комбайнів, стругів, які не тільки відбивають вугілля, але й навантажують його на конвеер, що переміщує вугілля до вагонеток.

Нафта і природний газ. Встановлено, що нафта залягає у всіх геологічних формаціях і на різній глибині, іноді виходячи на земну поверхню. Усі нафтові родовища укладені в осадових породах, що утворилися у морських басейнах. Нафта і природний газ (ПГ) залягають звичайно у пористих гірських породах під великим тиском, заповнюючи пори. Тому гірські породи, здатні містити в собі нафту і газ і віддавати їх при розробці, називають колекторами, найбільш характерними з яких є проникні піщані колектори нафти, газу і води, яка їх супроводжує. Колектори нафти і ПГ (піски, пісковики, вапняки), які знаходяться між погано проникними породами (глина, глинисті сланці, мергелі), утворюють так звані природні резервуари (пастки) в складках земної кори, у яких виникають куполоподібні перекриття (куполи). Скупчення нафти і ПГ у таких куполах називають заляганнями, а якщо кількість нафти в заляганнях велика чи у даній структурі гірських порід є кілька залягань, то цю структуру характеризують як нафтове, нафтогазове чи газове родовище.

Проникність колекторів є причиною переміщення (міграції) нафти і газу з місць зародження, що відіграє істотну роль у процесі їхнього накопичування. Тому безпосереднього взаємозв'язку між місцями перебування покладів і місцями зародження нафти і ПГ часто не спостерігається. Бувають випадки, коли поклади нафти чи ПГ розташовані на периферії вугільних басейнів, уздовж їхніх меж і навіть над вугільними шарами (Донбас). Тому важливе значення має проблема парагенезису (спільного зародження) вугілля і нафти. Зараз встановлено, що 10-12% промислових запасів нафти і газу зосереджено у вугленосних відкладах.

Дуже важливим для утворення нафти та газу є виникнення в шарі осадових порід тріщин, по яких рухаються розігріті до високих температур потоки із верхніх мантій Землі. Нагрівання сприяє прискоренню нафтогазоутворення, міграції нафтогазової речовини, яка, потрапляючи в пастки, формує родовища.

Отже, нафтогазоносність осадових басейнів визначається такими умовами: накопиченням потужного шару осадових порід, існуванням тріщин, підняттям із глибин розігрітих до високих температур потоків. В цьому випадку накопичення осадових порід та утворення нафтових та газових родовищ протікає швидко.

Нафта і ПГ залягають у надрах землі на різній глибині (1-5 км). За цих умов частіше їх виявляють на глибинах 4-5 км. Поклади нафти виявляють шляхом пошукових робіт з використанням геологічних і геохімічних методів. Основою для організації розвідки нафти і ПГ є вивчення геологічної будови земної кори в районі пошукових робіт, виявлення перспективних геологічних структур, наявності порід, що можуть бути колекторами, і непроникних порід, що їх перекривають. Попередня розвідка ведеться за допомогою сучасних геофізичних методів – вимірювання гравіметричних і магнітних аномалій, електрокаротажу, радіоактивності, звукопроникності й інших методів, основаних на використанні відмінностей фізичних властивостей різних порід.

У перспективних районах буряться спеціальні розвідувальні свердловини з відбором кернових проб порід. За допомогою петрографічних і геохімічних методів вивчають склад і властивості порід. Геохімічні методи дозволяють знайти і кількісно визначити вміст нафти і газу в досліджуваних зразках порід, наприклад, методом газової зйомки, який полягає у відборі проб породи і підземних вод із глибини, дегазації і мікроаналізу за допомогою хроматографії. За отриманими даними виявляють межі залягань нафти і газу, а також визначають їхні запаси в надрах.

Нафта знаходиться в земній корі під тиском 10-15 МПа і більше при температурі 100-200°C і вище. Видобуток нафти і ПГ проводиться через спеціальні свердловини, пробурені до нафто- чи газоносних горизонтів. Природний газ, а іноді і нафта, знаходяться в покладі під тиском. Це обумовлює самовилив нафти – її фонтанування через свердловину в деяких випадках з дуже великими витратами. Так в Україні максимальні витрати при фонтануванні зафіксовані на рівні 3000 т/добу (свердловина «Ойл-Сіті», м. Борислав, 1908 р.). У Мексиці в 1979-1980 рр. на морській свердловині «1-Джерело» зафіксовано дебіт у 3200-4000 т/добу. Однак, якщо з ПГ фонтанний спосіб видобутку є основним і єдиним, то випадки фонтанування нафти зустрічаються дуже рідко. Тому найчастіше для видобування нафти з свердловин застосовують глибинно-насосний спосіб зі спеціальними плунжерними глибинними насосами чи компресорний (газліфтний) спосіб, що полягає в тому, що стиснутий газ (чи повітря), надходячи по кільцевому простору між опущеними концентрично одна в одну трубами, аерує нафту і створює газонафтовий стовп зниженої густини, який під тиском нафти у пласті піднімається по внутрішніх (піднімальних) трубах на поверхню. Завдяки пористості пластів-колекторів нафта переміщується по них до свердловин за рахунок перепаду тиску, однак основна маса нафти (40-60%) залишається адсорбованою на поверхні частинок породи і не видається на поверхню. Для підвищення рівня вилучення нафти із пластів застосовують методи впливу на пласти (закачування в пласти газів і повітря, гідравлічний розрив пласта, закачування поверхнево-активних речовин (ПАР), гідроплоскострумину перфорацію, тепловий вплив на пласт тощо).

Для буріння нафтових і газових свердловин сьогодні частіше за все застосовується обертальний спосіб – роторне буріння, буріння турбобурами чи електробурами з виведенням із свердловин шламу і подрібненої породи глинистим розчином, який нагнітається у свердловину. Для стабілізації бурових розчинів і зменшення їх фільтрації через стінки свердловин застосовуються спеціальні речовини, у тому числі вуглелучний реагент (ВЛР), який одержують з бурого вугілля.

Експлуатація свердловин на родовищах природного газу аналогічна фонтанно-

му способу нафтовидобутку. Газ з окремих свердловин після відділення води, твердих домішок і газового конденсату направляється в промисловий газозбірний колектор і далі на газозбірний пункт.

Ефективність буріння нафтових свердловин залежить від ряду факторів. Насамперед, дані розвідки не завжди підтверджуються, наслідком чого можуть стати «порожні» свердловини. Коли нафта перебуває під великим тиском, тоді при бурінні вона сама виходить на поверхню. Але для великих покладів характерна наявність низького тиску. В такому випадку потрібна більш детальна розвідка, щоб розпізнати родовище, в якому нафта заповнює пори та щілини породи. Таким чином, при бурінні нафтових свердловин необхідно запобігти самостійному витіканню нафти, яке може призвести до її фонтанування і навіть вибуху, шляхом штучного підняття тиску. Коли тиск у свердловині низький, нафту треба відкачати, не порушуючи структури порід. Використання при бурінні високого тиску дає безпеку буріння, але при цьому нафта відштовхується від свердловини, що може призвести до розриву породи. Тому для кожного родовища необхідне визначення оптимального тиску.

Розрізняють буріння одно- і багатовибійне, кущове – похило-скероване, яке передбачає проходження крім основного стовбура ряду додаткових на продуктивні пласти.

Сучасні українські вчені (школа Р.С. Яремійчука) виявили і досліджують новітній кавітаційний спосіб буріння свердловин на нафту і газ, який характеризується унікально високою продуктивністю.

5. Головні родовища горючих копалин

5.1. Тверді горючі копалини

Україна має значну кількість твердого палива, прогнозні запаси якого складають близько 120 млрд. т, у тому числі розвідані – близько 50 млрд. т. З 1990 по 1997 роки видобуток вугілля знизився майже на 100 млн. т на рік, з 164 до 65 млн. т на рік. На початок 1999 року виробничі потужності по видобутку вугілля склали 130 млн. т на рік, однак реальний потенціал галузі – близько 100 млн. т на рік. У 2000 році в Україні видобуто 79,3 а у 2001 – 80 млн. т вугілля. Приблизно таку кількість вугілля видобувають в Україні до 2007 року.

У структурі балансових запасів представлені всі марки від бурого до високометаморфізованих антрацитів. Питома вага марок вугілля складає (%):

буре (Б)	– 6,6;
довгополуменеве (Д)	– 22,4;
газове (Г)	– 36,1;
газово-жирне (ГЖ)	– 4,1;
жирне (Ж)	– 4,7;
коксове (К)	– 3,1;
піснувато-спікливе (ПС)	– 3,3;
пісне (П)	– 8,4;
антрацити (А)	– 11,3.

На території України розвідані також низькосірчисте солоне вугілля (10 млрд. т

у Західному Донбасі і 2 млрд. т у Північному Донбасі) і високосірчисте буре (Ново-Дмитрівське родовище), що не видобуваються. Основні запаси вугілля розвідані в Донецькому, Львівсько-Волинському і Дніпровському буровугільному басейнах.

Донецький басейн розташований на території України і частково Росії (Ростовська область). Він належить до паралічних з автохтонними вугільними пластами. Довжина з заходу на схід досягає 550 км. Це один з найбільших басейнів Європи. Тут залягає вугілля від бурого і довгополуменевого на заході до антрацитів на сході. Потужність вугільних пластів змінюється від 0,4 до 2,5 м. Зольність вугілля коливається від 7 до 15%, у окремих випадках зустрічаються вугільні пласти з зольністю менше 7%. Переважає вугілля середньосірчисте ($S^d = 1,5-2,5\%$) і підвищеної сірчистості ($S^d 2,5-3,5\%$). Використання вугілля Донецького басейну зумовлене марочним складом і якістю. Вугілля марок Г, Ж, К, ПС і П використовується в коксохімічній промисловості, високоякісні антрацити – в абразивній і радіоелектронній промисловості, відсів антрациту, газове, довгополуменеве і пісне вугілля використовуються як паливо на електростанціях.

Балансові запаси вугілля у Донбасі за станом на 1 січня 1998 року склали 53,6 млрд. т (97,6% запасів України), з яких 31,5% – коксівне і 15,5% антрацити. Середня глибина видобутку вугілля 665 м. На балансі діючих шахт знаходиться близько 3 млрд. т енергетичного вугілля, розвідано 24 резервні ділянки з запасами енергетичного вугілля 4,6 млрд. т для будівництва нових шахт потужністю понад 91 млн. т на рік. З урахуванням прогнозних даних у Донбасі можлива підготовка ще 100 нових полів із сумарною потужністю до 200 млн. т вугілля на рік. У структурі запасів представлені всі марки кам'яного вугілля і антрацити. Висока сірчистість і високий вміст мінеральних домішок знижують енергетичну і технологічну цінність вугілля.

Львівсько-Волинський басейн. Потужності пластів вугілля 0,6–1,5 м. Залягання полого. Вугілля представлене прошарками гумітів і сапропелітів. В експлуатації знаходиться близько 20 шахт.

Вугілля Львівсько-Волинського басейну відносять до марок Д, Г, Ж і К. Зольність коливається від 12 до 35%, теплота згоряння 23,1-29,2 МДж/кг. Балансові запаси вугілля у Львівсько-Волинському басейні складають близько 1 млрд. т, загальні геологічні запаси перевищують 2,1 млрд. т. Балансові запаси діючих шахт – 260 млн. т, промислові – близько 170 млн. т, що забезпечує при сучасному рівні видобутку вугілля 20 років існування шахт із глибиною видобутку 350–500 м. Підготовлено геологічну документацію на будівництво 3 шахт потужністю близько 4 млн. т вугілля на рік, ведуться геологорозвідувальні роботи у новому Південно-Західному районі для будівництва 7 шахт із продуктивністю 9 млн. т вугілля на рік.

Дніпровський буровугільний басейн має 27 родовищ на території 5 центральних областей України.

Балансові запаси – 2,24 млрд. т, у тому числі для відкритих робіт – понад 500 млн. т. Підготовлено до експлуатації 8 родовищ сумарною потужністю 115 млн. т, з них 4 для відкритої розробки.

У межах Дніпровсько-Донецької западини відомі Сула-Удайське в Полтавській області і Ново-Дмитрівське в Харківській області родовища бурого вугілля із загальними балансовими запасами близько 900 млн. т. з яких 570 млн. т придатні для відкритої

розробки. За своїми характеристиками вугілля цих родовищ аналогічне вугіллю Дніпровського буровугільного басейну. Вугільні пласти потужністю 3-4 м залягають на глибині 15-100 м.

У 40-60 роках ХХ століття у Закарпатті, Прикарпатті й у Північному Поділлі невеликими шахтами для місцевих потреб розроблялися родовища бурого вугілля. Вугілля залягає на глибині від 5 до 60 м невеликими лінзами площею від 0,1 до 2,5 км², у яких розвідані 1-3 пласти вугілля потужністю від 0,5 до 11 м. Вугілля марок Б1-Б3. Загальні запаси бурого вугілля в цих районах складають близько 60 млн. т.

Глибина залягання вугільних пластів від 10 до 150 м, вугілля м'яке буре (Б1) гумітове і гуміто-ліптобіолітове з такими характеристиками:

Вологість робочого палива (W^r)	55 – 58%,
Вологість аналітичної проби (W^a)	10 – 14%,
Зольність сухого палива (A^d)	15 – 25%,
Загальний вміст сірки в сухому паливі (S_t^d)	2,5 – 4,0%,
Вміст вуглецю в сухому беззольному паливі (C^{daf})	66 – 70%
Вміст водню в сухому беззольному паливі (H^{daf})	5,8– 6,3%,
Вміст азоту в сухому беззольному паливі (N^{daf})	0,8 – 0,9%,
Вміст кисню в сухому беззольному паливі (O^{daf})	18,5– 22,5%,
Вихід летких речовин із сухого беззольного палива (V^{daf})	58 – 61%,
Нижча теплота згоряння робочого палива (Q_{hr}^r)	7,5-8,0 МДж/кг,
Вихід безводного екстракту із сухого палива (B^d)	2 – 18%,
Вихід первинних смол із сухого палива (T^d)	5– 25%.

Таким чином, запаси вугілля, які розвідані в Україні, достатні для забезпечення її потреб (100-200 млн. т на рік) приблизно на 500 років, а при впровадженні ресурсозберігаючих технологій і комплексної переробки твердого палива – на більш значний термін. У зв'язку з відсутністю достатніх запасів нафти і природного газу іще протягом багатьох років основним джерелом енергії і хімічної сировини для України будуть тверді горючі копалини. Визначення їх кількості, складу і властивостей, пошук оптимальних, з погляду економіки й екології, способів їх видобутку і використання є одним з основних завдань науки та економіки.

Видобуток кам'яного вугілля супроводжується виділенням метану – горючого вибухового газу, для зниження вмісту якого в атмосфері гірничих виробок проводиться їх провітрювання і дегазація вугільно-породного масиву. Щорічно з вугільних пластів і вмісних порід з вентиляцією і дегазацією викидається в атмосферу 3,5 млрд. м³ метану. В основному в шахтних котельнях використовується близько 18% метану, який відкачується дегазаційними установками, що в три рази менше, ніж у вуглевидобувних країнах Європи, і складає 4-5% від усього метану, що виділяється при видобутку вугілля.

Сумарні ресурси вуглеводневих газів по шахтах Донецького басейну – 495 млрд. м³.

За даними підрахунку, проведеного ВО «Укрвуглегеологія», загальні геологічні запаси метану, що міститься у вугільних пластах і прошарках, перевищують 2,5 трлн. м³.

Оцінка ресурсів вуглеводневих газів (ВВГ), проведена до глибини промислової розробки вугілля (1800 м) у ВГО Мінгео, ВО «Укргеологія», Всесоюзному науково-дослідному геологорозвідувальному інституті вугілля (ВНДГРІВугілля) показала, що у

вугільній речовині робочих, неробочих шарів і прошарків, в основному, у сорбованій формі, міститься 1,2 трлн. м³ ВВГ.

Прогнозні ресурси ВВГ вільних скупчень у вугленосних відкладах підраховані в УкрНДІгаз і складають 165 млрд. м³.

Геологічні запаси вуглеводневих газів вугільних пластів і пісковиків Тяглівського родовища Львівсько-Волинського басейну складають 2,88 млрд. м³. З урахуванням реального коефіцієнта вилучення (0,55) з надр можна видобути 1,8 млрд. м³ газу, що еквівалентно 18 млн. т вугілля.

У країнах СНД вугілля видобувають у таких основних районах і родовищах: у Європейській частині Росії – у Підмосковному і Печорському басейнах, у східній частині Донбасу; на Уралі – у Кізеловському, Челябінському, Південно-Уральському басейнах, у Вовчанському, Богословському і Буланашському родовищі; у Східній частині Росії – Кузнецькому, Кансько-Ачинському, Іркутському, Мінусинському басейнах і Забайкальському родовищах; на Далекому Сході – на Буреїнському, Ківдарайчичінському Угловському, Сучанському родовищах і на о. Сахалін; у Закавказзі – на родовищах Грузії (Ткібульське, Ткварчельське й Ахалцихське); у Казахстані – у Карагандинському басейні, на Екібастузському та ін. родовищах; у Середній Азії – на родовищах Узбекистану, Киргизстану і Таджикистану.

У країнах ЄС на сьогодні основною вугледобувною країною є Польща.

Підмосковний буровугільний басейн розташований у центральному промисловому районі Європейської частини Росії, з чим пов'язаний інтенсивний видобуток вугілля в ньому, незважаючи на низьку якість, несприятливі гірничо-геологічні умови і високу собівартість. Вугілля відноситься до категорії Б2, вміст золи в середньому 32,2%, сірки до 4,2%. Основними споживачами вугілля є місцеві електростанції, цементні і цегельні заводи та котельні установки. Вугілля залягає лінзами, потужність яких досягає кількох метрів.

Печорський басейн, основні родовища якого знаходяться за Полярним колом, розташований на значній відстані від районів споживання. Вугілля представлене марками від Д до К, причому останні (Ж і К) характеризуються малим вмістом сірки (0,5-1,8%) і фосфору (0,004-0,02%). Основні споживачі вугілля – промислові підприємства північних і північно-західних областей, а також коксохімічна промисловість. У 80-і роки ХХ ст. коксівне вугілля басейну поставлялося і на коксохімзаводи України.

Кізеловський басейн розташований у Пермській області Росії. Вугілля марок Г і Ж, вміст золи 18-43%, вміст сірки до 6,8%. Використовується в основному для енергетичних цілей, використання в коксохімії стримується високим вмістом сірки, високою зольністю і поганою збагачуваністю.

Кузнецький басейн є одним з найбільших у Росії і має великі запаси вугілля від бурого до антрацитів, які характеризуються високою якістю і низькою собівартістю видобутку. Видобуток здійснюється підземним і відкритим способами, вміст сірки 0,3-0,65%, золи – 4-16%, вологи – 4,7-2,1%. Близько 30% кузнецького вугілля йде на коксування, у тому числі і на коксохімзаводи України.

Карагандинський басейн. Містить вугілля марок К, КЖ і ПС, яке використовується для енергетики, коксування і комунально-побутових потреб.

Світові родовища вугілля є важливим національним природним ресурсом у пе-

ршу чергу завдяки своїй енергетичній цінності. Серед провідних світових держав тільки Японія не має у своєму розпорядженні великих запасів вугілля. Вугілля – найпоширеніший вид енергоресурсів. Світовий видобуток вугілля складає 6,195 млрд. т на рік (2006). Однак в усіх країнах в останні роки виявляється тенденція до зниження його видобутку. Вугілля поступається місцем іншим видам енергетичної сировини – нафті і газу. У ряді країн видобуток вугілля стає нерентабельним в зв'язку з відпрацюванням багатих і неглибоко залягаючих шарів. Багато старих шахт закриваються як збиткові. Перше місце за видобутком вугілля займає Китай, за ним – США, Індія, Австралія і Росія. Значна кількість вугілля добувається в ПАР, Німеччині, Індонезії, Польщі, Україні й Казахстані.

Викопне вугілля – найважливіше і найбільш розповсюджене джерело енергії в США. Країна має у своєму розпорядженні найбільші у світі промислові запаси вугілля (усіх типів), що оцінюються в 444,8 млрд. т. Загальні запаси в країні перевищують 1,13 трлн. т, прогнозні ресурси – 3,6 трлн. т. Найбільший постачальник вугілля – штат Кентуккі, за ним – Вайомінг і Західна Вірджинія, Пенсільванія, Іллінойс, Техас (в основному лігніт), Вірджинія, Огайо, Індіана і Монтана. Приблизно половина запасів високосортного вугілля зосереджена в Східній (або Аппалачській) провінції, що простяглася з півночі на південь від північно-західної Пенсільванії до північної Алабами.

Це високоякісне вугілля кам'яновугільного періоду використовується для виробництва електроенергії й одержання металургійного коксу, який споживають при виплавці чавуну. На сході від цього вугленосного пояса в Пенсільванії знаходиться вугільний басейн площею близько 1300 км², на який припадає майже весь видобуток антрациту в країні. Найбільші запаси вугілля розміщуються на півночі Центральних рівнин і в Скелястих горах. У вугільному басейні Паудер-Рівер (шт. Вайомінг) вугільні пласти потужністю близько 30 м розробляються відкритим способом гігантськими екскаваторами-драглайнами, тоді як у східних районах країни навіть малопотужні пласти часто доступні для виїмки лише підземним способом. На бурому вугіллі Північної Дакоти працює найбільше в країні підприємство по газифікації вугілля.

Запаси бурого і кам'яного (напівбітумінозного) вугілля верхньої крейди і третинного періоду в західних районах Північної і Південної Дакоти, а також у східних районах Монтани і Вайомінга багаторазово перевищують обсяг вугілля, видобутого дотепер у США. Великі запаси кам'яного вугілля крейдового періоду є в міжгірних осадових басейнах провінції Скелястих гір (у штатах Монтана, Вайомінг, Колорадо, Юта). Далі на південь вугільний басейн продовжується в межах штатів Арізона і Нью-Мексіко. Невеликі вугільні родовища розробляються в штатах Вашингтон і Каліфорнія. Майже 1,5 млн. т вугілля щорічно видобувається на Алясці. Запасів кам'яного вугілля США при сучасних темпах його споживання має вистачити на кількасот років.

Потенційним джерелом енергії є метан, що міститься у вугільних пластах; його запаси в США оцінюються більш ніж у 11 трлн. м³. Вугільні поклади Канади зосереджені в основному в східних і західних провінціях, де видобувається близько 64 млн. т бітумінозного і 11 млн. т бурого вугілля на рік. Залягання високоякісного вугілля кам'яновугільного віку є в Новій Шотландії і Нью-Брансуїку, більш молодого вугілля не настільки високої якості – у межах вугленосних басейнів Великих рівнин і Скелястих гір у Саскачевані й Альберті. Високоякісне вугілля нижньої крейди залягає на за-

ході Альберти й у Британській Колумбії. Воно інтенсивно розробляється в зв'язку зі зростаючим попитом на коксівне вугілля металургійних заводів, розташованих на Тихоокеанському узбережжі країни. В іншій частині Західної півкулі промислові родовища вугілля невеликі. Провідний виробник вугілля в Південній Америці – Колумбія, де воно видобувається відкритим способом головним чином на гігантському вугільному розрізі Ель-Серрехон. За Колумбією йдуть Бразилія, Чилі, Аргентина і Венесуела, що мають порівняно незначні запаси вугілля.

Найбільші запаси вкопного вугілля в Азії зосереджені у Китаї, де на цей вид енергетичної сировини припадає 76% споживаного палива. Загальні ресурси вугілля на території Китаю перевищують 986 млрд. т (24,6% світових), приблизно половина їх знаходиться в Шеньсі і Внутрішній Монголії. Великі запаси є також у провінціях Аньхой, Гуйчжоу й у Нінся-Хуейському автономному районі. З загальної кількості 1,3 млрд. т вугілля, видобутого в Китаї в 1995 р., близько половини припадає на 60 тис. дрібних вугільних копалень і розрізів місцевого значення, ще половина – на великі державні шахти, такі, як потужний розріз Аньтайбао в провінції Шеньсі, де щорічно видобувається до 15 млн. т незбагаченого вугілля.

Важливими вуглевидобувними країнами в Азії є Індія (278 млн. т на рік), Північна Корея (50 млн. т), Туреччина (53,2 млн. т), Таїланд (19,3 млн. т).

Видобуток вугілля в Центральній і Західній Європі у 1995 р. складав 1/9 від світового. Високоякісне вугілля, що видобувається на Британських островах, сформувалося в основному у кам'яновугільну добу. Більша частина родовищ вугілля знаходиться в південному Уельсі, на заході і півночі Англії і на півдні Шотландії.

У межах континентальної Європи вугілля видобувають приблизно в 20 країнах, головним чином в Україні й у Росії. З вугілля, що видобувається в Німеччині, близько 1/3 складає високоякісне коксівне вугілля Рурського басейну (Вестфалія); у Тюрингії і Саксонії й у меншій кількості в Баварії, де в основному видобувають буре вугілля. Промислові запаси кам'яного вугілля у Верхньосілезькому вугільному басейні на півдні Польщі займають друге місце після запасів Рурського басейну. У Чехії також є промислові запаси кам'яного і бурого вугілля.

Африка досить бідна родовищами вкопного вугілля. Тільки в ПАР (в основному на півдні і південному сході Трансваалю) кам'яне вугілля добувається в значній кількості (близько 202 млн. т на рік) і у невеликому обсязі – у Зімбабве (4,9 млн. т на рік).

Австралія – один з найбільших у світі виробників вугілля, експорт якого в країни Тихоокеанського басейну постійно зростає. Видобуток вугілля тут перевищує 277 млн. т на рік (80% кам'яного і 20% бурого вугілля). Найбільший обсяг видобутку вугілля припадає на Квінсленд (вугленосний басейн Боуен), за ним ідуть Новий Південний Уельс (родовище в долині річки Хантер, Західне і Південне прибережжя), Західна Австралія (родовища в околицях Банбері) і Тасманія (родовище Фінгал). Крім того, вугілля добувають у Південній Австралії (Чі-Лемент) і Вікторії (вугленосний басейн Латроб-Веллі).

Родовища горючих сланців поширені на всій території країн СНД. Усього відомо близько 50 родовищ, найбільші – Прибалтійське, Волзьке, Оленське (Арктика), Кендирликське в Казахстані.

Прибалтійське родовище сланцю-кукерситу належить до найбільш давніх гео-

логічних утворень (ордовик – нижній силур) і розробляється на території Естонії.

У Волзькому сланцевому районі розробляється Кашпірське родовище, яке належить до верхньоюрської геологічної системи.

Родовища горючих сланців розвідані в Узбекистані, на Кавказі, у республіці Комі, на Уралі, у Білорусії й в Україні (Бовтиське родовище сапропелітових сланців – на межі Кіровоградської та Черкаської областей).

В складі їх органічної речовини є сапропелітові матеріали. Пористість сланців 40-50%, густина 1,8-2,0 г/см³, зольність 52-65%, теплота згоряння – 8,4 МДж/кг.

Менілітові сланці знаходяться в Українських Карпатах. Вони входять до складу менілітової серії, мають вигляд монолітної шаруватої породи. Під дією вітру і води вони інтенсивно розкладаються на тонкі пластини.

Зольність їх змінюється з 68 до 90%, вологість – 0,4 – 0,7%, вихід летких речовин – 45-50%, густина – 2,14 – 2,84 г/см³, вихід сланцевої смоли 2 – 4, іноді 6%, теплота згоряння – 4 – 8 МДж/кг. Запаси менілітових сланців в Українських Карпатах складають понад 500 млрд. т.

Численні лабораторні досліді, проведені з різними сільськогосподарськими культурами, показали, що менілітові сланці, добавлені у ґрунт стимулюють ріст зерна, прискорюють розвиток рослин, підвищують їх врожай в різних кліматичних зонах. Вони діють як біостимулятори росту тварин.

При нагріванні у печах до температури 1200° С сланці спучуються і перетворюються на пористу легку речовину, яку можна використовувати як заповнювач для легких бетонів густиною 0,2–0,8 г/см³ з підвищеною тепло- та звукоізоляцією.

При комплексному використанні менілітових сланців продукти їх піролізу можуть бути використані як рідке і газоподібне паливо.

Поклади торфу (табл. 1.10) розміщені у західних, південно-західних та північних областях України. Торф низинного типу.

Будова торф'яних родовищ Полісся, особливо Західного, відзначається великою різноманітністю типів, підтипів та видів торфу.

Таблиця 1.10 – Торф'яний фонд України

Області	Запаси, млн. т.	
	усього	відкриті
Вінницька	30	17
Волинська	347	141
Житомирська	103	50
Івано-Франківська	4	3
Київська	25	19
Львівська	206	93
Полтавська	116	11
Сумська	114	61
Тернопільська	74	11
Херсонська	3	3
Хмельницька	52	23
Чернігівська	85	32
Рівненська	299	79
Усього	1458	543

Видобування торфу ведеться на енергетику та в сільське господарство, торф також використовують як добриво. З 23 млн. т. у сільському господарстві використовується 19,5 млн. т, на паливо – 3,5 млн. т.

5.2. Нафта та горючий газ

Україна

Україна займає площу понад 600 тис. км². На її території виявлено три промислових нафтогазоносних регіони: Східний, Західний і Південний.

Східний регіон, чи Дніпровсько-Донецька западина, має перспективну площу 111 тис. км². Пошуки нафти і газу тут були початі в 1931 році, а перші родовища зі значними промисловими запасами (Радченківське і Шебелинське) були відкриті в 1950 р. У складі початкових ресурсів регіону 85,7% газу, 9,5% нафти і 4,8% конденсату (див. табл. 1.11). Густина нафти 0,79–0,91 г/см³, конденсатів 0,75–0,79 г/см³. Нафти переважно малопарафіністі (0,6–4,56%), малосірчисті (0,03–0,25), смолисті. Гази метанові (82–96%) з потенційним вмістом конденсату від 50 до 1000 г/м³. Розвіданий інтервал нафтогазоносності 400–6300 м.

Таблиця 1.11 – Розподіл ресурсів вуглеводнів в Україні на 01.01.1992 р.

Регіони, вид ресурсів	Газ вільний, млрд. м ³ /%	Газ попутний, млрд. м ³ /%	Нафта, млн. т /%	Конденсат, млн. т /%
Східний, початкові	3965/84,3	65/1,4	445/9,5	228/4,8
Східний, поточні	1719/84,6	26/1,3	182/9,0	104/5,1
Західний, початкові	781/60,7	108/8,4	391/32,8	8/0,5
Західний, поточні	437/60,7	42,9/6,0	236/30,4	3/0,4
Південний, початкові	2159/80,6	39/1,5	243/9,1	222/8,3
Південний, поточні	2090/80,6	39/1,5	240/9,3	218/8,4
Україна, початкові	6896/79,8	212/2,4	1079/12,5	457/5,3
Україна, поточні	4244/79,6	108/2,0	658/12,3	324/6,1

Дніпровсько-Донецький нафтогазоносний регіон, який дає понад 80% видобутку нафти та газу України знаходиться на території Дніпропетровської, Полтавської, Сумської, Харківської та Чернігівської областей. На цій території виявлено більше 120 родовищ нафти та газу. Ця велика западина в земній корі має глибину 2,5 – 10 км, ширину 75 – 130 км, простягається на 300 км з північного заходу на південний схід.

В цілому тут видобуто 133 млн. т нафти та 830 млрд. м³ природного газу.

Склад природного газу цієї провінції:

Метан 61,0 – 99%;

Етан 0,10 – 20,0%;

Пропан 0,04 – 11,2%;

Бутан 0,01 – 4,0%;

Пентан 0,01 – 11,1%;

Азот 0,03 – 13,5%.

Крім того, газ вміщує 12,9 – 13,80 г/м³ конденсату.

З родовищ цієї провінції видобувають 71% нафти в Україні.

У **Західному регіоні** площею понад 50 тис. км² виділяють Карпатську область із прилеглими до неї Прикарпатським і Закарпатським прогинами і Волинсько-Подільську область. Провідне місце займає Прикарпатська область, де розташована основна частина родовищ і є перспективи для пошуку нових. Найбільші глибини, на яких отримана нафта, складають 5700–5800 м. Нафти мають густину 0,81–0,86 г/см³, в основному парафіністі (4,2–12,0%), високосмолисті (2,6–21,0%), з невеликою кількістю сірки (0,07–0,29%). Газу переважно метанові (95–99%), з потенційним вмістом конденсату до 263 г/м³. У початкових ресурсах 69,1% газу, 30,4% нафти і 0,5% конденсату.

В Карпатському газоносному регіоні видобувати нафту почали у 1775 році, газ – у 1913 році. Цей регіон простягається з північного заходу на південний схід на відстань 300 км. Ширина – 200 км. Сюди входять Закарпаття, Українські Карпати і Передкарпаття, а також частина Волині та Поділля.

Декілька нафтових і газових родовищ знаходяться в Передкарпатті (Львівська та Івано-Франківська області). Зовнішня зона Передкарпаття газоносна. Глибина залягання промислового газу 177–370 м, пластовий тиск 1,1–51,4 МПа, температура пластів 3–90°C, потужність шарів газовмісних порід – 0,4–94,8 м, пористість пластів – 8,2–26,5%. Видобуток свердловин – 8600 тис. м³/добу. Початкові запаси газу – 872 млн. м³, з яких близько 73% видобуто.

Зовнішня зона Передкарпатського прогину є нафтогазоносною.

Склад природного газу:

Метан 88,3 – 93,5%;

Етан 3,10 – 5,3%;

Пропан 1,0 – 2,4%;

Бутан 0,5 – 0,9%;

C₅ та вищі 0,2 – 0,5%;

Азот 0,2 – 2,4%;

CO₂ 0,2 – 1,0%.

У внутрішній зоні Передкарпаття видобувають газ і нафту. Запаси нафти складають 86,2 млн. т.

Північно-західна частина Прикарпатського прогину виснажена за 120 років розробки.

В Закарпатті розвідані Солотвинське, Свалявське, Залужське, Русько-Комарівське, Станівське, Королівське та Терезьке газові родовища.

У межах **Південного регіону** площею 150 тис. км², з яких близько 100 тис. км² належить до акваторії морів, серед початкових ресурсів газ складає 82,6%, нафта – 9,1, конденсат – 8,3%. Усього тут відкрито 27 родовищ нафти і газу (17 на суші і 10 у морі). Густина нафти 0,78–0,92 г/см³, конденсату 0,73–0,80 г/см³. Нафти переважно малопарафіністі, малосірчисті (0,07–0,75%), світлі фракції складають 55%. Газу метанові (83–97%) з потенційним вмістом конденсату від 20 до 780 г/м³.

На Півдні України, на території республіки Крим, Запорізької, Миколаївської, Одеської та Херсонської областей розташований Кримсько-Причорноморський нафтогазовий регіон. На Керченському півострові знаходиться багато грязевих вулканів (сальз), з яких під час виверження часто виділяються нафта та горючий газ.

Найбільш перспективними для пошуків нафтогазових родовищ є палеозойські породи Дніпровсько-Донецької і Кримсько-Причорноморської провінцій на глибині більше

4500 м. Перспективними для пошуку промислових скупчень нафти та газу є кристалічні фундаменти Дніпровсько-Донецької та Кримсько-Причорноморської провінції.

У нафтогазоносних регіонах України було зосереджено 8,6 млрд. т початкових ресурсів вуглеводнів, з яких 79,8% складає вільний газ, 12,5% – нафта, 5,3% – конденсат і 2,4% – попутний газ. З цих ресурсів на суші знаходилося 72,5%, решта – на морському шельфі. До початку 1992 року з надр України видобуто 22,2% і розвідано 16,1% початкових ресурсів. Таким чином, ступінь реалізації ресурсів України складає 38,3%. Залишкові ресурси складають 5,3 млрд. т у.п., з яких 43,6% припадає на морські акваторії. За розмірами початкових ресурсів, видобутку і темпами реалізації головним в Україні є Східний регіон, у якому видобуто і розвідано 56,8% ресурсів. У старому Західному регіоні реалізація ресурсів складає 44,2%, а в Південному – тільки 2,8%. Причина цього – дуже складні умови геологорозвідки і видобутку в Західному регіоні і зосередження основних ресурсів у Південному регіоні на акваторіях морів.

Усього в Україні розвідано 289 родовищ вуглеводнів, з яких 26 великих, 32 середні і 231 дрібне. Основна кількість (178 родовищ) розташована в Східному регіоні. У Західному і Південному регіонах розвідано відповідно 84 і 27 родовищ.

Таким чином, в Україні розвідано близько 1,4 млрд. т у.п. вуглеводнів, з яких 1,1 млрд. т у.п. складає природний газ і близько 300 млн. т нафта і конденсат.

На початку XXI ст. експлуатуються понад 4300 свердловин.

Країни СНД. До головних нафтових родовищ у країнах СНД належать: Бакинський район, Грозненський район, Кубано-Чорноморський район, Ухто-Печорський, район Татарії і Башкирії, Ембенський район, Мангишлакська область, Туркменський район, Ферганський район, Сахалінський район, Сибірський район, Грузія і Білорусія.

У 1960 році зі свердловини на березі тайгової ріки Конді близько селища Шаїм зафонтанувала передбачена і давно розшукувана перша промислова західносибірська нафта. Були розвідані найбільші родовища Самотлор, Усть-Баликське, Магіонське, Сургутське, Мамонтовське, Федоровське, Хомеогорське. У 1980 р. видобуток нафти в Західному Сибіру перевищив 312 млн. т (включаючи газовий конденсат).

Нафтові і газові родовища є не тільки на заході Сибіру, але й в інших регіонах. На північ від Іркутська між Леною і Єнісеєм у силурійських породах є величезні запаси нафти і газу, розвідка яких тільки починається. Велике залягання нафти передбачається на Мангишлаку, у Каракумах і Прикаспійській низовині. У європейській частині перспективні щодо нових родовищ Білорусія, Оренбурзька і Пермська області Росії, Башкирія, Республіка Комі.

Деякі райони СНД, багаті на нафту, одночасно мають і природний газ (ПГ), однак, є значні запаси ПГ, і не пов'язані безпосередньо з нафтовими родовищами.

Першими великими і перспективними родовищами природного газу в післявоєнні роки стали родовища Ставропольського краю, Саратовської і Волгоградської областей, Дашавське і Шебелинське в Україні. Згодом запаси ПГ були відкриті також в Узбекистані, Туркменії, Північному Заураллі, Усть-Вільюйську в Сибіру, у Куйбишевській, Астраханській і Оренбурзькій областях. На сьогодні у Західному Сибіру розрізняють дві великі області ПГ: Східну і Північну. На півночі Ямальського півострова є Новопортовське, Ведмеже, Заполярне та Уренгойське родовища.

Світ. Нафта і газ зустрічаються в породах різного віку – від кембрійських до пліоце-

нових. Іноді нафта видобувається і з докембрійських порід, однак вважається, що її проникнення в ці породи вторинне. Найбільш давні поклади нафти у палеозойських породах, знайдені головним чином на території Північної Америки. Ймовірно, це можна пояснити тим, що тут найбільш інтенсивні пошуки проводилися в породах саме цього віку.

Більша частина нафтових родовищ розсереджена по семи регіонах світу і приурочена до внутрішньоматерикових депресій та окраїн материків: 1) Перська затока – Північна Африка; 2) Мексиканська затока – Карибське море (включаючи прибережні райони Мексики, США, Колумбії, Венесуели і о. Тринідад); 3) острови Малайського архіпелагу і Нова Гвінея; 4) Західний Сибір; 5) Північна Аляска; 6) Північне море (головним чином норвезький і британський сектори); 7) о. Сахалін з прилеглими ділянками шельфу.

Світові запаси нафти складають понад 137,5 млрд. т (1998). З них 74% припадає на Азію, у тому числі Близький Схід (понад 66%). Найбільшими запасами нафти володіють (у порядку зменшення): Саудівська Аравія, Росія, Ірак, ОАЕ, Кувейт, Іран, Венесуела, Мексика, Лівія, Китай, США, Нігерія, Азербайджан, Казахстан, Туркменістан, Норвегія.

Обсяг світового видобутку нафти складає близько 3,1 млрд. т (1995), тобто майже 8,5 млн. т на добу. Видобуток ведеться 95 країнами, причому більше 77% продукції сирової нафти видобувають 15 з них, включаючи Саудівську Аравію (12,8%), США (10,4%), Росію (9,7%), Іран (5,8%), Мексику (4,8%), Китай (4,7%), Норвегію (4,4%), Венесуелу (4,3%), Великобританію (4,1%), Об'єднані Арабські Емірати (3,4%), Кувейт (3,3%), Нігерію (3,2%), Канаду (2,8%), Індонезію (2,4%), Ірак (1,0%). У США в 1995 р. 88% усього видобутку нафти припадало на Техас (24%), Аляску (23%), Луїзіану (14%), Каліфорнію (13%), Оклахому (4%), Вайомінг (3,5%), Нью-Мексико (3,0%), Канзас (2%) і Північну Дакоту (1,4%).

Найбільшу площу займає нафтогазоносний регіон Скелястих гір (штати Монтана, Вайомінг, Колорадо, північно-західна частина шт. Нью-Мексико, Юта, Арізона і Невада). Продуктивна товща має вік від нижньокам'яновугільного до крейдового. Серед найбільших родовищ виділяються Белл-Крік у південно-східній Монтані, Солт-Крік і западина Елк у Вайомінгу, Рейнджлі в західному Колорадо і нафтогазоносний район Сан Хуан на північному заході Нью-Мексико.

Промисловий видобуток нафти в Тихоокеанській геосинклінальній провінції зосереджений у Каліфорнії і на півночі Аляски, де знаходиться одне з найбільших нафтогазових родовищ у світі – Прадхо-Бей. У майбутньому, по мірі виснаження цього родовища, розробка покладів нафти, можливо, переміститься в межі Арктичного фауністичного резервату, де нафтові ресурси оцінюються майже в 1,5 млрд. т. Основний нафтогазоносний район Каліфорнії – долина Сан-Хоакін – включає такі найбільші родовища, як Сансет-Мадуей, Кеттлмен-Гіллс і Коалінга. Великі родовища розташовані в басейні Лос-Анджелес (Санта-Фе-Спрінгс, Лонг-Біч, Вілмінгтон), менше значення мають родовища Вертура і Санта Марія. Більша частина каліфорнійської нафти пов'язана з міоценовими і пліоценовими відкладами.

Канада видобуває щорічно 89,9 млн. т нафти, головним чином у провінції Альберта. Крім цього, нафтогазові родовища розробляються в Британській Колумбії (переважно газіві), Саскачевані і південно-західній Манітобі (північне продовження басейну Віллістон).

У Мексиці основне залягання нафти і газу знаходиться на узбережжі Мексиканської затоки в районах Тампіко, Посаріка-де-Ідальго і Мінатитлан.

Найбільший нафтогазоносний басейн Південної Америки – Маракайбо розташований у межах Венесуели і Колумбії. Венесуела – провідний виробник нафти в Південній Америці. Друге місце належить Бразилії, третє – Аргентині, а четверте Колумбії. Нафта видобувається також в Еквадорі, Перу і Тринідаді і Тобаго.

Європа має порівняно невеликі запаси нафти та газоконденсату – 3,1 млрд. т. Відкриття на початку 1970-х років великих покладів нафти і газу в Північному морі вивело Великобританію на друге місце в Європі за видобутком нафти, а Норвегію – на третє. Румунія належить до числа країн, де видобуток нафти з викопаних вручну колодязів почався ще в 1857 р. (на два роки раніше, ніж у США). Її основні південноприкарпатські нафтові родовища в значній мірі вичерпані, в 1995 р. у країні було видобуто лише 6,6 млн. т. Сумарний видобуток нафти в Данії, Югославії, Нідерландах, Німеччині, Італії, Албанії й Іспанії в тому ж році складав 18,4 млн. т.

Головні виробники нафти на Близькому Сході – Саудівська Аравія, Іран, Ірак, ОАЕ і Кувейт. В Омані, Катарі і Сирії видобувається понад 266 тис. т нафти на добу (1995). Основні родовища нафти в Ірані та Іраку розташовані вздовж східної периферії Месопотамської низовини (найбільші з них – південніше міста Басра), а в Саудівській Аравії – на узбережжі Перської затоки.

В Південній і Східній Азії провідним виробником нафти є Китай, де добовий видобуток складає приблизно 407,6 тис. т (1995). Найбільші родовища – Дацин у провінції Хейлунцзян (приблизно 40% усього видобутку Китаю), Шенлі в провінції Хебей (23%) і Ляохе в провінції Ляохе (приблизно 8%). Нафтогазоносні басейни поширені також у центральних і західних районах Китаю.

Друге місце за видобутком нафти і газу в цьому регіоні займає Індія. Основні запаси зосереджені в седиментаційних басейнах, що обрамляють докембрійський щит.

Видобуток нафти на території Індонезії почався з 1893 р. (о. Суматра) і досяг промислових масштабів у 1901 р. У кінці ХХ ст. Індонезія добувала 207,6 тис. т нафти на добу (1995), а також велику кількість природного газу.

Нафта добувається в Пакистані, М'янмі, Японії, Таїланді та Малайзії.

В Африці найбільшу кількість нафти видобувають Нігерія і Лівія, значні також родовища Алжиру і Єгипту.

Під час енергетичної кризи 1970-х років велися пошуки альтернативних джерел енергії, що могли б замінити нафту.

У Канаді, наприклад, відкритим способом розроблялися бітумінозні піски (нафтоносні піски, у яких після зникнення легких фракцій залишаються важкі нафти, бітум і асфальт).

У Росії міститься аналогічне родовище на Тимані (Ярицьке).

У США зосереджені великі запаси горючих сланців (на заході шт. Колорадо й в інших районах). Найбільше родовище горючих сланців знаходиться в Естонії. У Росії горючі сланці зустрічаються в Ленінградській, Псковській і Костромській областях, Поволжі, Іркутському вугленосному басейні.

Промислові родовища озокериту – Бориславське, Трускавецьке, Дзвининське та Старунське, знаходяться в Передкарпатті на території Львівської та Івано-Франківської областей і є найбільшими родовищами у світі. Озокерит залягає у вигляді жил та пластивих тіл. Озокеритові жили досягають товщини 3,0 м.

Озокерит являє собою природну суміш алканів. В деяких з них є азотні, кисневі, та сірчисті сполуки.

Виділяють наступні основні різновиди озокериту:

1. Бада;
2. Волокнистий;
3. Кемдебанс;
4. Бориславіт;
5. Озокерит;
6. Рудний.

Колір озокериту світло-жовтий, бурий, або чорний, консистенція від твердого до в'язкого, інколи як олія. Найбільш твердий – бориславіт, озокерит має запах гасу, добре розчиняється у бензині, гасі, погано – у спирті. Використовують для виготовлення лаків, кремів, а також у медицині.