

## ЧАСТИНА II. ТВЕРДІ ГОРЮЧІ КОПАЛИНИ

### 6. Походження твердих горючих копалин

Вугільні пласти, вугілля взагалі, утворилося зі скупчень рослинного матеріалу завдяки поєднанню первинних необхідних умов і змін в процесі біохімічних і хімічних перетворень до стану органічної породи (власне вугілля).

Походження вугілля і нафти тісно пов'язане з геохімією вуглецю. Утворення вугілля є результатом неповної оборотності життєвого циклу, неповного повернення вуглекислоти в атмосферу, перетворення вуглецю в біогенні мінерали: вугілля, нафти й менш цікаві для нас карбонати, карбосилікати й т.д.

Причини цього видалення вуглецю із циклу можуть бути пояснені особливими умовами розпаду живих організмів і збереження продуктів розпаду, що приводить до нагромадження вуглецевого матеріалу в надрах землі.

#### 6.1. Вихідний матеріал й умови утворення твердих горючих копалин

У рослинах відбувається утворення багатьох природних вищих молекулярних сполук. У них здійснюється безперервний біохімічний синтез вищих полісахаридів (целюлози) і лігніну. Каталізаторами, які збільшують у сотні тисяч і мільйони разів швидкість реакцій синтезу вищих молекулярних сполук у рослинах, служать ферменти (або ензими) – речовини білкової природи. Якщо рослини являють собою складний комплекс органічних сполук, основою якого є високомолекулярні вуглеводи, то в основі тваринного світу також лежать вищі молекулярні сполуки – білки.

**Ліпіди (бітумоутворювачі).** До ліпідів відносять жири, воски, смоли й бальзами, а також (до деякої міри умовно) – спорополеніни, кутин, суберин і фосфатиди. Більша частина ліпідів перебуває переважно усередині клітин організму.

**Жири й жирні мастила** – це естери триатомного спирту гліцерину  $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CHOH}-\text{CH}_2\text{OH}$  і різноманітні жирні кислоти. Серед них можуть бути як граничні кислоти, наприклад пальмітинова  $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$  і стеаринова  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ , так і неграничні кислоти з одним подвійним зв'язком, наприклад олеїнова  $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ , а також з потрійним зв'язком, наприклад тариринова кислота  $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ .

У рослинному й тваринному світі налічується близько 1300 видів жирів, але елементний склад їх відносно мало коливається й дорівнює в середньому, %:

C – 76-79 ,

H – 11-13 ,

O – 10-12 .

Шляхом гідролізу (омилення) жири легко розщеплюються на гліцерин і жирні кислоти, причому різні кислоти виявляють неоднакову стійкість до дії високих температур і мікроорганізмів. Так, граничні жирні кислоти досить стійкі не тільки при звичайних температурах, але й при нагріванні навіть до  $400^\circ\text{C}$  вони важко втрачають свою карбоксильну групу й не розкладаються. Досить стійкими є й неграничні жирні кислоти з одним подвійним зв'язком (типу олеїнової). Неграничні кислоти із двома й більшим числом подвійних зв'язків менш стійкі. Вони легко окиснюються й полімери-

зуються, а при нагріванні до 300 °С розпадаються з розривом вуглецевого ланцюга й утворенням суміші насичених і ненасичених вуглеводнів жирного ряду.

Для хімічної характеристики жирів й інших ліпідів визначаються температура плавлення й числа – йодне, омилення й кислотності.

**Віск, кутин, суберин.** Воски – складні ефіри (естери) одноосновних жирних кислот і вищих одноатомних спиртів, наприклад, монтановий віск – це ефір монтанової кислоти  $C_{27}H_{55}COOH$  і церилового спирту  $C_{26}H_{53}COOH$ . Сьогодні відомо близько 300 видів твердих і рідких восків. Вони належать до дуже стійких складових частин рослин, хоча, як і жири, здатні піддаватися гідролізу. Біологічне призначення восків – вкривати найтоншим шаром стебла, листя, оболонки плодів наземних рослин, захищаючи їх від зовнішніх впливів. У нижчих рослин воски зосереджені в оболонках клітин. У порівнянні з жирами воски більш багаті вуглецем (80-82%) і воднем (13-14%) і, отже, містять менше кисню (4-7%). Дуже близько до восків стоїть кутин, який просочує зовнішній шар епідермісу листя і молодих бруньок, утворюючи кутикули, а також суберин – речовина коркової тканини в корі деяких рослин. З хімічної точки зору кутин є різновидом восків, але утворений жирними кислотами з більш низькою молекулярною масою. Міститься він у рослинах у невеликій кількості (до 3,5%), головним чином у листі, шкірочці плодів і корових частин. Кутин і суберин дуже стійкі до дії гідролізуючих агентів і мікроорганізмів. Ще більшою стійкістю щодо дії кисню, бактерій, мінеральних кислот, розчинів лугів і нагрівання (до температури близько 200 °С) наділені близькі до восків, кутину й суберину високомолекулярні речовини – спороїнін і поленін, які утворюють оболонки спор та пилку.

До групи ліпідів входять також жироподібні розчинні в спирті речовини – фосфатиди. Вони, крім вуглецю, водню, кисню, містять також фосфор, азот, іноді сірку. Розглядаються як похідні фосфорної кислоти, пов'язаної з гідроксильними групами багатоатомних спиртів. Зосереджуються фосфатиди переважно в насінні і пилку.

**Смоли й бальзами.** Смоли мають подібність із восками, оскільки до їх складу входять естери. Але воски належать до числа аліфатичних сполук, а смоли в основному складаються зі сполук циклічних, частина яких має ароматичний характер.

У складі смол розрізняють наступні групи сполук: смоляні кислоти, одно- або багатоатомні спирти (резиноли), ефіри смоляних кислот і резинолів або одноатомних фенолів (таннолів), інертні вуглеводні (резени). Нерідко в рослинних смолах присутні також речовини вуглеводного характеру – камеді. Подібні смоли називаються смолокамедями.

Елементний склад смол (%): С – 79, Н – 10, О – 11.

Рослинні смоли хімічно більш стійкі, ніж жири і воски, але деякі з них здатні гідролізуватися, утворюючи ароматичні кислоти (бензойну, коричну) і спирти, наприклад, бензиловий. Частина смол може окиснюватися, полімеризуватися й здобувати при цьому ще більшу стійкість.

Смоли – це секреторні виділення вищих (головним чином хвойних) рослин. Їх призначення полягає в тому, щоб служити пластиром у випадку поранення рослин, причому смоли виділяються у вигляді бальзамів, тобто в суміші з ефірними маслами. При витіканні бальзаму з пораненого дерева легколеткі ефірні масла випаровуються, а на рослинах накопичуються напливи смол – майбутні конкреції смол у викопному вугіллі.

**Вуглеводи.** Поширена в природі група багатоатомних спиртів (цукрів, целюло-

зи, крохмалю тощо). У вищих рослинах вуглеводів міститься більше, ніж інших речовин. Деревина, наприклад, містить понад 50% найбільш складних вуглеводів, до яких належить целюлоза. Водночас у деревині містяться прості вуглеводи, пектинові речовини й геміцелюлози.

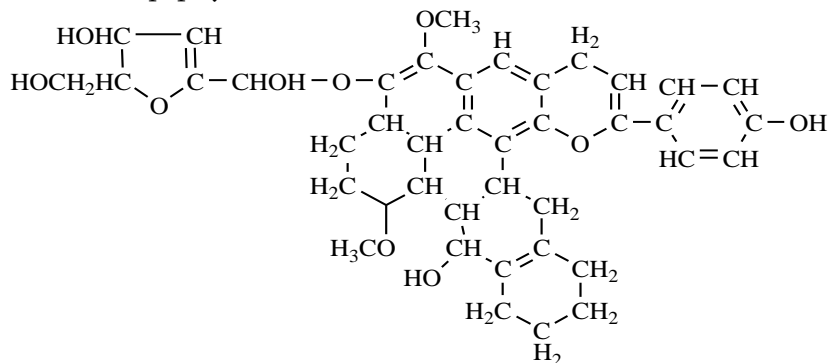
**Прості вуглеводи.** До цієї групи вуглеводів належать розчинні в холодній воді найпростіші моносахариди – гексози  $C_6H_{12}O_6$  і пентози  $C_5H_{10}O_5$ . Пентози поширені в рослинах, входять до складу речовини клітин.

**Пектинові речовини** здатні розчинятися в гарячій воді до  $100^\circ C$ . Вони містяться як у багатоклітинних, так і в нижчих рослинах, а також в альгах (водоростях Phaeophyta). У хімічному відношенні пектинові речовини – високомолекулярні ангідриди пентоз і гексоз. Вони досить стійкі до дії бактерій, але піддаються гідролітичному розщепленню в природних умовах під впливом ферментів, у результаті чого утворюються пентозани  $(C_5H_8O_4)_n$  і гексозани  $(C_6H_{10}O)_n$ .

**Геміцелюлози** є супутниками целюлози в стінках рослинних клітин, в деяких рослинах складають переважну частину вуглеводів. Геміцелюлози зараховують до вищих молекулярних сполук, вони займають проміжне місце між целюлозою й крохмалем. Геміцелюлози здатні гідролізуватися 2–4%-м розчином  $HCl$  з утворенням пентозанів, гексозанів і поліуронідів, причому, у свою чергу, пентозани й гексозани при подальшому гідролізі утворюють відповідно пентози й гексози.

**Целюлоза**, або клітковина  $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$  належить до полісахаридів, гетерола-нцюгових вищих молекулярних сполук з макромолекулярною будовою. Вона – головна складова частина деревини. Целюлоза являє собою лінійний стереорегулярний (сидіотактичний) природний полісахарид, побудований з ангідридів D-глюкопіранози. Стереорегулярна будова макромолекули й стійкість конфірмаційної форми її елементарної ланки виділяє целюлозу із усього ряду полісахаридів, у тому числі й найбільшою стійкістю до хімічних впливів.

**Лігнін.** Поряд із целюлозою в стінках клітин більшості вищих рослин перебуває лігнін, будова якого ще не повністю з'ясована. Вважають, що лігнін – нерегулярно побудована вища молекулярна сполука із тривимірною структурою розгалужених макромолекул. Початі спроби представити будову лігніну у вигляді хімічних формул відбивають лише загальні принципи його будови. Не з'ясовано ще, чи складається лігнін із цілком ідентичних макромолекул, а також не встановлена його молекулярна маса; приймають від 682 до 1 000 000. Для лігніну з молекулярною масою 784 (виділеного із сосни) запропонована формула:



Елементний склад лігніну різних рослин приблизно такий, % мас.:

C – 63, H – 6 і O – 31.

Лігнін може бути виділений з деревини двома способами: обробкою гідролізуючими агентами (концентрованими кислотами – HCl і H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> для видалення полісахаридів (у залишку виходить лігнін) або розчиненням самого лігніну (обробкою 2,5%-м розчином луку при підвищених тиску й температурі). Виділений лігнін являє собою аморфний порошок або волокна, забарвлені в жовтувато-коричневі кольори, нерозчинні у воді й органічних розчинниках.

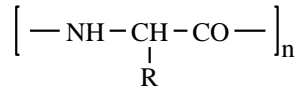
Виділення лігніну з деревини неминуче пов'язане з дією на неї концентрованих розчинів мінеральних кислот або розчину луку при нагріванні. Тому є підстави думати, що отримані цими методами продукти, прийняті за лігнін, фактично відрізняються від природного лігніну. Відповідно до цього розрізняють первинний лігнін (лігнан), що перебуває в природних одеревілих клітинних стінках, і вторинний лігнін – ізольований з рослин і тому видозмінений у процесі його виділення.

У результаті проведених досліджень було встановлено, що й лігнани, і лігніни, як вищі молекулярні сполуки, мають макромолекули, що складаються з елементарних структурних одиниць, які побудовані з ядер циклічної (ароматичної) структури, пов'язаних з різноманітними периферійними функціональними групами – карбонільними, гідроксильними (зокрема й фенольними), а також метоксильними. Склад функціональних груп у лігніні з різних рослин неоднаковий й залежить від способу його виділення з рослинних тканин.

Лігнін – нерегулярний полімер з розгалуженими макромолекулами, побудованими головним чином із залишків заміщених фенолоспиртів. Велике число активних функціональних груп різного типу робить лігнін здатним до численних хімічних перетворень. Він легко нітрується, хлорується й окиснюється. При дії на лігнін пероксиду водню, перманганату калію, хромової кислоти й інших окислювачів утворюються бензолкарбонові кислоти (бензойна, фталева й ін.). Остання обставина – одна з вирішальних для висновку про ароматичну структуру ядерної частини елементарних ланок макромолекул лігніну. Припущення про ароматичну структуру лігніну обґрунтовуються і результатами нагрівання його без доступу повітря (тому що в рідкому дистилаті, що утворюється, виявляються феноли та ароматичні вуглеводні), а також за результатами гідрування лігніну (можна досягти майже повного його перетворення на ароматичні й гідроароматичні вуглеводні). На ароматичну структуру ядерної частини елементарних ланок макромолекул лігніну вказують дані рентгеноструктурного аналізу.

Важливо відзначити, що лігнін легше руйнується мікроорганізмами в живих рослинах, але більш стійкий у відмерлих рослинах. Целюлоза, навпаки, має високу стійкість до дії мікроорганізмів у живих рослинах, але порівняно легко піддається бактеріальному розпаду у відмерлих рослинах.

**Білки** є складними азотвмісними вищими молекулярними сполуками, широко розповсюдженими в природі, складовими основи всіх процесів життєдіяльності. Вони побудовані з  $\alpha$ -амінокислот, сполучених амідними зв'язками, і належать до природних поліамідів. Амідний зв'язок, що з'єднує залишки  $\alpha$ -амінокислот у білках, називають пептидним, а полімери  $\alpha$ -амінокислот – поліпептидами:



До складу поліпептидних ланцюгів білків можуть входити до 20  $\alpha$ -амінокислот, що розрізняються будовою радикала R, наприклад, аланін, треонін, цистеїн та ін.

Виділити білки з рослин у незміненому вигляді неможливо. Тому про будову білків судять на підставі вивчення амінокислот – продуктів їх гідролітичного розщеплення за допомогою мінеральних кислот і лугів. Гідроліз білків викликають і ферменти. Оскільки білки належать до кополімерів з великою кількістю  $\alpha$ -амінокислот з різним набором і чергуванням елементарних ланок, це не дозволяє відносити їх до гомополімерів. Білки є гетерополіконденсатними вищими сполуками з неоднаковими елементарними структурними одиницями в макромолекулах. Молекулярна маса білків коливається від кількох тисяч до кількох мільйонів.

Хімічні властивості білків залежать від природи амідного зв'язку й функціональних груп (карбоксильної, гідроксильної, аміної, дисульфідної), що входять до складу амінокислот. Білки в більшості випадків мають амфотерні властивості.

Білки тваринних організмів розпадаються з утворенням аміаку, а білки рослин, руйнуючись (гідроліз), переходять в основному в амінокислоти, що мають як аліфатичний, так і ароматичний і гетероциклічний характер. При всьому різноманітті будови й розмірів макромолекул різних білків елементний склад їх коливається в порівняно вузьких межах, %:

C	–	50,6–54,5;
H	–	6,5–7,3;
N	–	15,0–17,6;
O	–	21,5–23,5;
S + P	–	0,3–2,5.

У складі білків є не тільки вуглець, водень, кисень, що властиво всім іншим розглянутим вище хімічним складовим частинам рослин, але також сірка, фосфор і, що особливо важливо, азот. Якщо сірка й фосфор можуть бути й серед мінеральних речовин рослин і вугілля, то азот – тільки в органічній масі рослин, у першу чергу, у білках. Про кількісний вміст білків у рослинах (%) можна судити за вмістом у рослинах азоту, помноживши останній на число 6,14.

У клітинах рослин білкові речовини входять у протоплазму, становлячи часто більше половини останньої. Вони здатні накопичуватися особливо в тих частинах рослини, у яких фізіологічні процеси протікають найбільш енергійно, наприклад, у листі. У різних видах рослин білки містяться в неоднакових кількостях: у деревних породах 1–10%, у мікрородостях 20–30%, але особливо багато білків у бактеріях – до 80%.

**Нуклеїнові кислоти.** У життєдіяльності тваринних організмів і рослин винятково важливу роль відіграють високомолекулярні нуклеїнові кислоти, полієфіри фосфornoї кислоти і N-рибозидів. Вони належать до природних вищих молекулярних сполук і беруть участь безпосередньо у біосинтезі білку. Молекулярна маса їх коливається в дуже широких межах – приблизно від десятків тисяч до кількох мільйонів.

У тваринних організмах і рослинах містяться як рибонуклеїнові кислоти (РНК),

так і дезоксирибонуклеїнові кислоти (ДНК), які розрізняються послідовністю чергування різноманітних комбінацій мономерних одиниць (нуклеотидів).

Сьогодні загальна структура нуклеїнових кислот уже доведена. Так, для ДНК, наприклад, приймається структурна модель, за якою макромолекула має форму спіралі, причому в спіраль закручені одночасно дві макромолекули ДНК на одній загальній осі (дволанцюгова спіральна структура). Менш вивчена молекулярна структура РНК. При гідролізі нуклеїнові кислоти розпадаються на відповідні нуклеотиди.

**Змішані високомолекулярні сполуки** відкриті порівняно недавно. Вони поширені в рослинному й тваринному світі. До них належать білки, що містять одночасно вуглеводний або ліпідний компонент, або пов'язані з нуклеїновими кислотами, а також полісахариди, що містять білковий, ліпідний, або обидва компоненти. Деякі ферменти належать до змішаних вищих молекулярних сполук.

## 6.2. Процеси утворення твердих горючих копалин

Для перетворень відмерлих рослинних матеріалів, занурених у воду, певне значення мало хімічне середовище, у якому вони перебували; важливу роль відіграли, можливо, і фізико-хімічні фактори. Однак найважливішими є фактори, пов'язані з бактеріальними процесами – з діяльністю ферментів мікроорганізмів, що викликають і спрямовують хід хімічних перетворень і реакцій (гідроліз, окиснювання, відновлення, полімеризація, поліконденсація й ін.).

Незважаючи на те, що всі «посмертні» перетворення рослин відбувалися під водою або, у всякому разі, у сильно зволоженому середовищі, доступ повітря не міг бути виключений повністю, і тому розрізняють перетворення хімічних складових частин рослин при аеробних (з більшим доступом повітря) або анаеробних умовах (з малим доступом або зовсім без доступу повітря). Існують також аеробні й анаеробні мікроорганізми. Через порівняно малу вивченість впливу аеробних і анаеробних мікроорганізмів на процеси перетворень рослинних залишків, Г. Потоньє розглядав ці перетворення тільки залежно від більшої або меншої участі в них кисню повітря, а також від вологості середовища, де протікали розглянуті процеси. З урахуванням цих факторів, Г. Потоньє розрізняв наступні основні види первинних перетворень рослинних залишків:

1. **Тління** – перетворення залишків вищих рослин при достатньому доступі повітря в присутності води; при цьому всі органічні речовини переходять у кінцеві продукти окиснювання – вуглекислий газ і воду. Цей процес аналогічний повільному горінню, і тверді органічні залишки в результаті його протікання, як правило, не утворюються; тверді залишки можуть давати в цих умовах лише найбільш стійкі хімічні складові частини рослин. Так, наприклад, тлінню піддаються, очевидно, целюлоза, лігнін, білки, але не рослинні смоли, воски, елементи, утворені зі спорополеніну, кутину й суберину (спори, пилок, кутикули). Отже, у результаті тління або зовсім не утворюється вугілля, або ж виходять первинні продукти, з яких утворюються ліптіобілити.

2. **Гниття (гуміфікація)** – цей процес відрізняється від тління недостатнім доступом повітря й малою вологістю: його уподібнюють неповному згорянню. У результа-

ті перетворень у таких умовах органічні речовини рослинних залишків лише частково перетворюються в CO і H<sub>2</sub>O, причому одночасно утворюється також невеликий твердий залишок, що містить більше вуглецю, ніж вихідний матеріал. Його називають звичайно перегноем або гумусом. Під перегноем (або гумусом) прийнято розуміти взагалі бурі або чорні горючі речовини, що утворюються в результаті неповного розкладу вищих рослин.

Гумус можна спостерігати у вологому ґрунті полів і лісів, де він має бурий або чорний колір (лісовий торф).

Певна частина гумусу легко розчиняється у воді, утворюючи колоїдні розчини, відомі під назвою “чорні води”. Бурі кольори води в деяких річках пояснюють звичайно значною кількістю “чорних вод”, принесених потоками води з лісів.

**3. Оторфеніння (торфоутворення)** – досить розповсюджений у природі процес. Протікає при великій вологості, спочатку при недостатньому доступі кисню повітря, а потім – при майже повній ізоляції від нього. Отже, лише в початковій стадії процес оторфеніння подібний до гниття, а надалі він має специфічні особливості: внаслідок перекриття рослинних залишків, що нагромадилися, більш-менш товстим шаром води припиняється доступ повітря до них, а на їхній поверхні знову розвивається багата рослинність, яка утворює, у свою чергу шар, що ізолює від повітря. Окисні процеси під цим шаром тривають як з виділенням H<sub>2</sub>O і CO, так і з утворенням твердого залишку (болотного торфу), але вони дуже уповільнені, і джерелом необхідного для цього кисню є, очевидно, сам перетворюваний рослинний матеріал.

Процес оторфеніння, як і гниття, зводиться в основному до підвищення відносного вмісту вуглецю в гумусових твердих продуктах, які можуть накопичуватися у великих кількостях.

**4. Гнильне шумування, або бродіння** – це своєрідний вид перетворень рослинних залишків, при якому процес здійснюється в спокійній воді при повній ізоляції від кисню повітря. Для цього процесу характерна перевага відновних реакцій, причому тверді продукти, що утворюються (гнильний мул, або сапропель) збагачуються не тільки вуглецем, як у раніше описаних процесах, скільки воднем. Гниттю піддаються в основному нижчі рослини – (водорості) і тваринні рештки.

Розглянуті види процесів зміни рослинних матеріалів, що накопичуються в природі, являють собою лише перші стадії вуглеутворення. У природних умовах вони тільки в рідкісних випадках протікають окремо: одні з цих процесів обов'язково супроводжують інші, завдяки чому вони переплітаються й накладаються. Нижче розглядається характер основних змін окремих хімічних складових частин рослини на різних стадіях первинних перетворень.

Білки в аеробних умовах швидко піддаються повному розкладу з утворенням газоподібних продуктів (аміаку), а також, можливо, амінокислот. В анаеробних умовах відбувається гідролітичне розщеплення білків, у результаті чого виходять в основному також амінокислоти, подальше перетворення яких може йти різними шляхами залежно від характеру навколишнього середовища. Частина амінокислот розчинна у воді й, отже, може легко видалятися з перетворених залишків рослин. Завдяки властивій амінокислотам високій реакційній здатності вони через аміногрупу або оксигрупу можуть легко вступати також у реакції конденсації, наприклад, із продуктами гідролізу деяких

вуглеводів, утворюючи при цьому стійкі азотисті й сірчисті сполуки. Таким чином, не виключена можливість протікання реакцій синтезу між продуктами змін білків й інших складових частин рослинних залишків. Гнильне шумування білків супроводжується виділенням  $H_2S$  й  $NH_3$ .

Що стосується жирів, то в умовах природного нагромадження відмерлих рослин вони здатні швидко піддаватися омиленню й перетворюватися на суміші жирних кислот і гліцерину. В аеробних умовах жирні кислоти, як і жири, розкладаються порівняно легко. В анаеробних же умовах жирні кислоти змінюються в значно меншій мірі: винятково стійкими є насичені жирні кислоти й ті з ненасичених, які містять один подвійний зв'язок. У деяких випадках високомолекулярні граничні (насичені) жирні кислоти, їхні ангідриди й солі можуть перебувати серед продуктів перетворень відмерлих рослин навіть у вільному вигляді. Ненасичені жирні кислоти з більшим числом подвійних зв'язків в анаеробних умовах здатні полімеризуватися й утворювати стійкі сполуки, частина яких має гідроароматичний й ароматичний характер.

У порівнянні з жирами воски значно більш стійкі як в аеробних, так і в анаеробних умовах, чим пояснюється те, що вони виявляються в торф'яних покладах і навіть у бурому вугіллі.

Спорополенін, кутин і суберин у природних умовах є також досить стійкими до дії біохімічних агентів. Дуже стійкими щодо дії мікроорганізмів в аеробних й анаеробних умовах є смоли й продукти їх перетворень. Після втрати ефірних масел, у яких звичайно розчинені смоли, в останніх протікали процеси полімеризації, при яких ускладнювалися молекули, смоли перетворювалися на тверді, ще більш стійкі, нерозчинні й тугоплавкі речовини. Значна стійкість смол протягом геологічних періодів зумовлює те, що їх знаходять як у вигляді окремих включень (конкрецій) у викопному вугіллі, так і у формі самостійних скупчень. При підвищенні температури в процесі вуглеутворення смоли здатні розкладатися з виділенням кислоти й різних вуглеводнів; тому в природних умовах у смолах можуть перебувати також вуглеводні.

Усі менш складні вуглеводи в аеробних умовах легко розкладаються; у першу чергу це стосується найпростіших вуглеводів, причому вони малостійкі й в анаеробних умовах. Відносно більш стійкими в цих умовах виявляються геміцелюлози й пектинові речовини. Ще частіше в скупченнях перетворених рослинних залишків виявляють продукти гідролітичного розщеплення геміцелюлоз і пектинових речовин – пентозани й екзосани.

Найбільшу увагу привертати до себе процеси перетворення целюлози, що порівняно легко руйнується мікроорганізмами з утворенням метану, води, вуглекислого газу і найпростіших розчинних у воді органічних кислот (головним чином оцтової). Характер і швидкість розкладу целюлози залежать від виду присутніх мікроорганізмів й особливостей навколишнього середовища: при впливі аеробних і анаеробних мікроорганізмів, у тому числі грибків, а також термофільних й інших бактерій, целюлоза зазнає повного розпаду (з виділенням  $CO_2$  і  $H_2O$ ) або піддається шумуванню з утворенням жирних кислот і газоподібних продуктів –  $CH_4$  (метанове шумування) або  $H_2$  (водневе шумування).

У ряді випадків вміст целюлози в перетворених рослинних залишках при гнитті й торфоутворенні зменшується зі збільшенням ступеня розкладу. Цей факт нерідко вважають доказом того, що целюлоза не брала участі в утворенні вугілля. Однак



спостерігаються випадки, коли навіть сильно розкладений торф містить целюлози більше, ніж відносно менш розкладений. Тому поки що не можна вважати доведеним, що в процесі оторфеніння целюлоза не утворювала твердого залишку й служила тільки «їжею» для мікроорганізмів. Можливо, що при біохімічних перетвореннях целюлоза могла давати проміжні продукти, які взаємодіяли з іншими речовинами, утворюючи різні стійкі сполуки, аж до ароматичних. Не менша увага, ніж целюлозі приділялася лігніну, що є досить стійким до дії різних біохімічних агентів в аеробних й анаеробних умовах. Саме внаслідок цього при первинних процесах руйнування рослинних залишків може мати місце нагромадження лігніну, вміст якого, однак, при триваючому процесі торфоутворення зменшується, оскільки утворюються нові речовини, що становлять органічну масу торфу й бурого вугілля.

Трохи відрізняється від розглянутої теорії Потоньє генетична класифікація викопних палив Ю.А. Жемчужникова, базована на їх природі й походженні. Вводячи останнє поняття у свою класифікацію, Жемчужников ніби підкреслює, що характер викопних палив залежить не тільки від вихідного матеріалу, що послужив для утворення вугілля, а й від процесів його первинного перетворення (тобто умов нагромадження й розкладу), саме первинного, тобто незалежного від метаморфізуючих факторів: температури, тиску й часу.

За Жемчужниковим, нагромадження вищих рослин складаються головним чином із двох типів речовин: 1) лігніоцелюлозних тканин; 2) кутинізованих елементів (кутикула, оболонки спор, пилок, коркова тканина). Ці два типи речовин можуть переважати або мати підлегле значення як матеріал, з якого утворилися ті або інші викопні палива, але у всіх випадках таким матеріалом будуть речовини вищих рослин, що дають на певній стадії розкладання гумус. Це вугілля слід називати гумолітами на протигагу сапропелітам, що утворилися переважно з нижчих рослин (водоростей). При переважанні в гумолітах похідних лігніоцелюлозних тканин вугілля називають гумітами, у випадку ж переваги кутинізованих елементів або смоляних тілець–ліптобіолітами. Останні можуть накопичуватися як при повному руйнуванні лігніоцелюлозних тканин, так й у результаті місцевого збагачення рослинних залишків кутинізованими елементами (наприклад, спорами) при самому нагромадженні. Групу сапропелітів також поділяють на два класи. У першому класі в паливі збереглися ще залишки водоростей, планктонів. В іншому класі водорості не збереглися, і все вугілля перетворилося в безструктурну масу – сапроколіти.

### 6.3. Різні теорії походження копалин

Незважаючи на повну очевидність першорядного значення геологічних факторів для процесу метаморфізму вугілля, деякі вчені висували інші теорії, наприклад, теорії базовані на впливі біохімічних факторів і залежності типу викопного палива від властивостей вихідної материнської речовини.

З біохімічних теорій походження вугілля згадаємо теорію М. Тейлора, за якою основним фактором в утворенні різних видів викопного палива є бактеріальна дія, що цілком регулюється властивостями порід, які складають покрівлю пласта. Ці породи можуть мати кислу реакцію, якщо вони складені переважно кальцієво-алюмінієвими силкатами, або лужну, якщо в них переважають натрієво-алюмінієві силкати.

У процесі гідролізу ґрунтовими водами ці два типи покрівлі поведуться по-різному. При кислій покрівлі гідроліз проходить утруднено, при лужній покрівлі – легко. В останньому випадку водний розчин луґу нейтралізує кислі складові частини, що утворюються при розкладанні торфу, і тим самим сприяє продовженню й розвитку бактеріального впливу. При цьому завдяки непроникності для газів покрівлі бактеріальна діяльність відбувається в анаеробних умовах. Торф'яна маса розкладається у відновній атмосфері, у результаті чого утворюється паливо, збагнене киснем.

При кислій покрівлі лужного середовища не виходить. Кислі продукти від розкладу торфу й життєдіяльності бактерій, накопичуючись, досягають такої концентрації, при якій подальша діяльність бактерій припиняється. Звичайно, продукт буде багатим на кисень, тим більше, що покрівля в цьому випадку залишається проникною для газів, отже, бактеріальна діяльність протікає в аеробних умовах.

Описаними відмінностями у характері покрівлі Тейлор пояснює походження бурого і кам'яного вугілля й антрацитів. Для утворення бурого вугілля необхідна кисла покрівля, для кам'яного вугілля й антрацитів – лужна покрівля.

Фактичний матеріал про характер покрівлі в різних паливних басейнах не підтверджує теорії Тейлора. Однак думка про значення середовища, у якому відбуваються бактеріальні процеси, на кінцеві результати слухна.

Разом з тим, теорія Тейлора, як така, не може бути прийнята до уваги, оскільки вона повністю відкидає значення геологічних факторів у процесі утворення вугілля, що як було показано вище, є безсумнівним фактом.

На підтвердження тези про вплив умов утворення й середовища на властивості одержуваного викопного палива можна згадати роботу М.Г. Титова зі співробітниками. Ними було встановлено, що в торфовищах, однакових за ботанічними сполуками, може утворюватися торф різного ступеня бітумінізації й що однією із причин цього є неоднакова мінеральна складова торф'яних вод, головним чином, наявність у них більшої або меншої кількості розчиненого гіпсу. Він сприяє утворенню кальцієвих солей гумінових кислот, з яких в основному складається органічна частина торфів.

Процес бітумінізації, за Титовим, не є результатом лише нагромадження залишків рослинних смол і восків. Утворення бітумів (тут під терміном “бітуми” слід розуміти продукти перетворень гумусу, які наділені властивістю розчинятися в органічних рідинах) відбувається також шляхом перетворення гумінових кислот у бітумінозні продукти при взаємодії цих кислот із продуктами неповного розкладу інших частин гумусу (клітковини, білків і жирів). Це перетворення гумінових кислот можливе лише за умови, що вони перебувають у розчиненому стані. При наявності значних кількостей у воді торфовища гіпсу останній перетворює кислоти на нерозчинні у воді кальцієві солі гумінових кислот, тобто перешкоджає протіканню описаної реакції конденсації із продуктами розкладу торфу. У результаті утворюються менш бітумінізовані палива.

Отже, поряд з розкладом рослинних речовин за звичайною схемою в ряді випадків вплив додаткових факторів може привести до результатів, відмінних від нормальних. Так, у цьому випадку показано, що поряд з розкладом торфу йде й синтез нових продуктів, причому в процесі синтезу бере участь, очевидно, весь комплекс речовин, з яких складається рослинний матеріал.

Цей приклад зайвий раз підкреслює, що одним фактором, наприклад, бактеріа-

льним впливом, без залучення хімічних, геологічних, інших причин не можна пояснити в цілому процес утворення різноманітних типів викопного палива.

Дослідження В.Є.Раковського в галузі хімії й генезису торфів не підтверджують лігнінну теорію. За його даними, у торфах присутні три складові частини: 1) рослинні залишки, що зберегли клітинну будову; 2) матеріал, що розклався, – детрит або гумус; 3) мінеральні компоненти.

Вуглеводний компонент органічного матеріалу представлений водорозчинними речовинами – моносахаридами й спиртами, речовинами, що легко гідролізуються – сахаридами, пектинами, крохмалем, а також найважливішим представником – целюлозою.

Під дією ферментів і мікроорганізмів у першу чергу розпадаються вуглеводи, але їхній беззалишковий розпад здійснюється тільки ферментами, а мікроорганізми перетворюють їх на гумус і гумусові кислоти, тобто вони зазнають гуміфікації. Значну роль у цьому процесі відіграє конденсація вуглеводів. Участь вуглеводів у процесі гуміфікації підтверджується тим, що кількість гумінових кислот і гумусу росте при зменшенні вуглеводного комплексу, у тому числі целюлози.

Думка, що лігнін є основною вихідною речовиною гумусу й гумінових кислот, не узгоджується також з тим, що нагромадження цих речовин має місце й при розкладанні сфагнових мохів, що не містять лігніну. Тільки в умовах сильного окиснювання встановлене утворення гумінових кислот з лігніну. У дослідях з моделювання процесу вуглефікації в автоклавах у присутності води із целюлози отримано до 20% гумінових кислот, а також відзначене утворення бітумів. У цих же умовах з лігніну утворилося всього кілька відсотків гумінових кислот.

У наш час більшість дослідників дотримуються думки про участь всіх складових частин рослин в утворенні твердих горючих копалин, а ступінь їх участі залежить від умов нагромадження. Напрямок перетворення рослинного матеріалу істотно залежить від умов: рН середовища, наявності кисню, життєдіяльності бактерій, мінералогічної обстановки. У морському середовищі, що містить іони сульфатів, при досить обмеженому доступі кисню утворення кислот незначне. Внаслідок цього рН середовища перебуває в межах 7,0-7,5, що створює сприятливі умови для життєдіяльності анаеробних бактерій, які засвоюють кисень органічних речовин, і присутні гумінові кислоти містять підвищені кількості водню, сірки й азоту. У прісноводних болотах гумінові кислоти, що утворюються при окиснюванні рослинного матеріалу, нейтралізуються кальцієм, що підвищує рН середовища й сприяє життєдіяльності бактерій, у тому числі сірчаних, активному розвитку планктонів і молюсків, багатих білками. Внаслідок цього більшість збагаченого кальцієм вугілля відрізняється високим змістом піриту, органічної сірки й азоту. У маловодних болотах створюються умови для припливу кисню й більш інтенсивного нагромадження продуктів окиснювання, гумінових кислот. Це формує кислотне середовище, яке перешкоджує життєдіяльності бактерій і сприяє консервації гумінових кислот і збереженню їх у більшій кількості.

Утворення бітумів – речовин, розчинних у бензолі й спирто-бензолі, за даними Раковського, відбувається в процесі перетворення смол, восків, спор, кутикул й інших елементів.

У процесі перетворення органічного осаду в торф відбувається зміна елемент-

ного складу, головним чином внаслідок видалення кисню.

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 (водоростей) і планктону на дні водойм. Родовища такого вугілля відомі з початку палеозою, вони утворилися близько 500 млн. років тому.

Серед більш пізніх родовищ сапропелітового вугілля відомі перехідні різновиди, які містять 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 кількох районах країн СНД і далекому зарубіжжі. У середині девонського періоду виникли перші нечисленні поклади гумусового вугілля промислового значення (барзасити).

Загально визнано, що вугільні пласти утворюються з торфу. При утворенні торф'яних боліт істотну роль відіграють такі основні фактори:

- а) еволюція розвитку флори;
- б) клімат;
- в) палеогеологічні і тектонічні умови.

У ранньому девоні у затоплених водою мілководних лагунах виростили рослини псилофіти, з яких утворилися малопотужні вугільні пласти у вигляді тонких прошарків вітриніту. При подальшому розвитку рослин у середньому і пізньому девоні, коли рослинність дуже швидко поширилася по всіх континентах, почали формуватися власне вугільні пласти. Пізньодевонське вугілля утворилося з рослин, подібних до тих, з яких виникло вугілля в карбоні, однак воно ще не має промислового значення. Тільки в ранньому карбоні сформувалися важливі родовища вугілля (Карагандинський, Підмосковний басейни, Західний Донбас). Найважливіші пермські вугільні басейни в Росії (Кузбас і Тунгуський басейн) виникли головним чином за рахунок голонасінних, які відігравали істотну роль у торфоутворенні й у верхніх частинах пізнього карбону. У мезозої, особливо в юрський і ранній крейдовий періоди, голонасінні є основною вуглеутворюючою рослинністю.

Для утворення торфу необхідно, щоб рівень ґрунтової води протягом року стояв над землею поверхнею чи близько до неї, і рослинний матеріал, що відмирає, не міг розкладатися. Подібні умови найбільш часто зустрічаються на рівних прибережних ділянках, де морська вода підпирає прісну воду, що притікає із суші, у зв'язку з чим більшість боліт зв'язана з морськими узбережжями чи з берегами великих озер.

Протягом усіх геологічних періодів відбувалося постійне підняття й опускання земної кори з різною інтенсивністю. Усі вугленосні формації в цьому відношенні поділяють на дві групи: крайові (геосинкліналі) і платформні. Платформні басейни мають

малу потужність вугленосної товщі, 2-3 пласти вугілля низького ступеня вуглефікації і горизонтальне залягання.

Відклади торфу зберігаються тільки в районах занурення, багаті родовища вугілля приурочені до областей крайових прогинів, причому утворення торфу пов'язане із часом існування континентальних умов.

Для вугільних родовищ, які утворилися в крайових прогинах, характерні потужні осадові товщі, що включають пласти вугілля потужністю до 2 м, розповсюджені на величезних площах і перешаровані численними прошарками морських осадів (Донбас, Рур). У районах великих складчастих гірських поясів, у тилкових ділянках моря, де занурення йде звичайно повільніше, кількість вугільних пластів невелика.

У помірному кліматі середньорічна швидкість росту накопичень торфу на болотах складає 0,55-1,0 мм, а на верхових болотах 1-2 мм. У тропічному кліматі вона значно вища. При переході від стадії утворення торфу через стадію бурого вугілля до кам'яного спостерігається значне ущільнення торфу, ступінь якого залежить від фації. Лісовий торф ущільнюється менше, ніж очеретяний, у якому міститься велика кількість води. Вважають, що ущільнення вихідної рослинної речовини до торфу, а потім до бурого і кам'яного вугілля виражається співвідношенням 6 : 3 : 1, тобто 1 м торфу дає 20 см кам'яного вугілля.

Умови утворення торфу обумовлюють генетичний тип вугілля чи вугільну фацію, яка визначається вмістом мацералів і мінералів у вугіллі, хімічними властивостями, які в основному не залежать від ступеня метаморфізму (вміст сірки й азоту, відношення водню до вуглецю у вітриніті та ін.), а також рядом текстурних особливостей.

Основні властивості вугілля у пластах визначаються способом нагромадження, рослинним матеріалом, який утворює торф, умовами середовища відкладення (надходженням вихідних речовин, рН середовища, життєдіяльністю бактерій, надходженням сірки, температурою торфу й окиснювально-відновним потенціалом).

Торф, що сформувався з різного рослинного матеріалу, є причиною утворення різних літотипів і мікролітотипів вугілля, що мають різні фізичні, хімічні і технологічні властивості.

Утворення (діагенез) торфу відбувається під впливом мікробів і хімічних реакцій. Найбільш істотні зміни відбуваються при обмеженому доступі кисню на поверхні матеріалу, який розкладається, і в безпосередній близькості від неї в так званому торфогенному шарі, приблизно до глибини 0,5 м. Тут активно діють аеробні бактерії, променисті грибки (актиноміцети) і нижчі грибки. Зі збільшенням глибини їх змінюють анаеробні бактерії, діяльність яких згасає на глибині до 10 м. Нижче відбуваються тільки хімічні зміни – головним чином, реакції відновлення, полімеризації і поліконденсації.

У верхньому шарі розрізу торфу вміст вуглецю зростає з 45-50 до 55-60% і потім зі збільшенням глибини майже не змінюється. Вміст з глибиною різко падає, характеризуючи ступінь діагенезу торфу. Кількість вільної (не змішаної з лігнітом) целюлози також є показником ступеня діагенезу торфу.

Оскільки перехід торфу в буре вугілля відбувається поступово, важко встановити чітку межу між ними, хоча рекомендуються показники, що дозволяють відрізнити торф від землистого бурого вугілля (табл. 2.1).

Таблиця 2.1 – Відмінності між торфом і бурим вугіллям

Показник	Торф	Буре вугілля
Вміст води, %	> 75	< 75
Вміст вуглецю ( $C^{daf}$ ), %	в основному < 60	в основному > 60
Наявність вільної целюлози	є	відсутня
Здатність розрізатися	розрізається	не розрізається

Наявність різного вихідного матеріалу в минулі геологічні періоди, варіації умов його розкладу і перетворення на торф є однією з причин утворення вугілля з неоднаковими хімічними, фізичними і технологічними властивостями при однаковому ступені вуглефікації.

Наступною стадією перетворення торфу на вугілля є геохімічна вуглефікація, чи просто вуглефікація. Вона протікає в анаеробних умовах і в ній не беруть участь мікроорганізми. Маса органічної речовини (ОР) за період геохімічної історії від торфоутворення до графітизації постійно зменшується, що супроводжується виділенням легких речовин. Зміни молекулярної структури, які відбуваються при цьому, уявляються лише загальною, а сутність і кількісна сторона відповідних процесів залишаються поки що недостатньо конкретизованими. Зі зростанням ступеня вуглефікації внаслідок втрати води, кисню у формі  $CO$  і водню у формі метану в вугіллі збільшується вміст вуглецю і співвідношення його з воднем і киснем.

Як показники ступеня вуглефікації використовуються відбивна здатність вітриніту ( $R_0$ ), вміст вуглецю, віднесений до сухої знезоленої маси ( $C^{daf}$ ), вихід легких речовин ( $V^{daf}$ ), атомні співвідношення  $H/C$  і  $O/C$ , технологічні властивості вугілля.

Різні компоненти торфу і типи вугілля мають різні властивості і по-різному змінюються при вуглефікації. Збільшення ступеня вуглефікації на стадії бурого вугілля характеризується зменшенням загального вмісту води, що зв'язано зі зменшенням пористості, руйнуванням гідрофільних функціональних груп, особливо гідроксильних, число яких помітно скорочується на ранній стадії бурого вугілля. Крім гідроксильних, відщеплюються карбоксильні, метоксильні і карбонільні групи, у результаті чого росте вміст вуглецю.

На стадії бурого вугілля останні залишки лігніну і целюлози переходять у гумусові речовини, а гумінові кислоти, конденсуючись і втрачаючи кислотні властивості, утворюють нерозчинні в лугах вітриніти. Вихід легких речовин на стадії бурого вугілля змінюється слабо, а легкі продукти на цій стадії в основному представлені вуглекислим газом, водою і деякою кількістю метану. При геліфікації (вітринізації) гумусових речовин відбуваються найбільш істотні зміни, вугілля стає чорним і глясовим, дуже схожим на кам'яне вугілля.

На стадії бурого вугілля у порівнянні з торфом збільшується вміст вуглецю й зменшується – кисню. Ці зміни, а також зменшення кількості гумінових кислот і води поглиблюються при підвищенні стадії метаморфізму, що для бурого вугілля оцінюється за кількістю внутрішньої води, обумовленою для вугілля, що перебуває у повітряно-сухому стані.

Виділяють три стадії вуглефікації бурого вугілля: 1) землясте – вміст води >35%;

2) щільне, матове – вміст вологи 25-35%; 3) щільне, блискуче – вміст вологи 9-25%.

Вітринітове буре вугілля помітно відрізняється за хімічним складом від вугілля із високим вмістом фюзиніту й семівітриніту.

Фюзинітове вугілля має більше вуглецю й реактивного кисню, менше водню й кисню в складі функціональних груп, у нього також мало гумінових кислот (близько 7%, у порівнянні з 30-40% у вітринітового вугілля).

Значну частину органічного матеріалу, що утворюється на стадіях нагромадження й діагенезу в органічній масі торфів і бурого вугілля, становлять гумінові кислоти.

У кам'яному вугіллі гумінові кислоти відсутні. Процес вуглефікації кам'яного вугілля протікає аналогічно процесу вуглефікації бурого вугілля: зменшується вміст вологи і росте теплота згоряння. На більш пізніх стадіях кам'яного вугілля вихід летких речовин, представлених в основному продуктами розкладу неароматичних складових вугілля, швидко зменшується і зростає ступінь ароматизації гумусових комплексів. На цій стадії вуглефікації відбивна здатність росте пропорційно зниженню виходу летких речовин, що пов'язано, мабуть, зі ступенем ароматизації структурних елементів вітриніту.

Антрацитова стадія характеризується різким падінням вмісту водню, атомного співвідношення Н/С, сильним збільшенням відбивної здатності й оптичної анізотропії.

Процес вуглефікації зумовлюється підвищеною температурою, високим тиском гірських порід і тривалістю впливу цих факторів. Нормальне збільшення ступеня вуглефікації з глибиною залягання відоме як *правило Хілта* і спостерігається в розрізах свердловин. З підвищенням температури з глибиною в залежності від геотермічного градієнта і теплопровідності порід росте ступінь вуглефікації. Розрахунок змін кількості і складу летких продуктів у ряді вуглефікації дозволяє одержати криві спаду компонентів у розрахунку на ОР початку ранньобуровугільної стадії ( $C^{daf} = 60\%$ ). Аналіз отриманих даних свідчить про нерівномірність процесу втрати кисню і його форм на різних стадіях вуглефікації і перехід кисню з однієї форми в іншу. Це свідчить про стадійність процесу вуглефікації, яка супроводжується стрибкоподібними переходами у властивостях вугілля.

Аналогічні дані отримані і при розрахунку газовиділення при утворенні гумусового кларенового вугілля у ряді вуглефікації. На кривій, яка описує суму летких продуктів вуглефікації, є чотири максимуми, що відповідають стадіям вуглефікації, на яких спостерігається перехід від бурого до кам'яного вугілля, поява і втрата спікливих властивостей. Це свідчить про те, що процеси газовиділення і структурування вугілля протікали одночасно і вони обумовили основні властивості вугілля.

#### 6.4. Умови утворення твердих горючих копалин

При розгляді умов утворення гумітів найбільший інтерес становлять процеси торфоутворення й вуглеутворення. За даними Ю.А. Жемчужникова, весь процес вуглеутворення варто поділити, у свою чергу, на дві послідовні стадії:

- а) діагенез;
- б) метаморфізм.

Відповідно до цього, найпоширеніший у природі процес утворення гумітів може бути представлений наступною схемою:

1. Торфоутворення – відбувається в основному на базі болотної рослинності.

2. Вуглеутворення: а) діагенез, тобто перетворення торфу на щільне буре вугілля, і б) метаморфізм, тобто еволюція бурого вугілля, перехід його у кам'яне вугілля, еволюція кам'яного вугілля і перетворення його на антрацит.

Про характер і напрямок процесів, які протікають при діагенезі, можна судити на підставі порівняння властивостей типових зразків торфів і бурого вугілля. Найбільш помітно ці розходження виявляються в груповому хімічному складі. Так, у той час, як у торфі містяться складові частини рослин (вуглеводи, лігнін й ін.), у бурому вугіллі вони вже майже відсутні.

Гумінові кислоти виявляються як у торфі, так і в бурому вугіллі, але при торфоутворенні відбувається нагромадження гумінових кислот, а в бурому вугіллі коли його зрілість збільшується, кількість гумінових кислот зменшується. Вміст вуглецю в органічній масі бурого вугілля більший, ніж у торфах, а кисню – відповідно, менший. Буре вугілля завжди більш щільне, ніж торф, і відрізняється помітно меншою вологістю.

Все це дозволяє зрозуміти особливості процесів діагенезу, які повинні бути розглянуті в прямому зв'язку з умовами, що мали місце в торфовищах.

Після того, як набряклу у воді торф'яну масу покривають мінеральні породи, поховане торфовище починає поступово зневоднюватися й ущільнюватися під тиском покрівлі. Поряд із цим, у торф'яній масі протікають хімічні процеси дегідратації й декарбоксілування за рахунок відщеплення карбоксильних груп з гумінових кислот з утворенням води й вуглекислоти. Це свідчить про те, що при діагенезі переважали хімічні реакції відновного характеру, на відміну від умов при торфоутворенні, коли мали місце головним чином окисні процеси. Одночасно з дегідратацією й декарбоксілуванням, при діагенезі мали місце також процеси дегідрогенізації з утворенням, зокрема, метану й сірководню. Виняткове значення мали також інші фактори, що впливали на процеси торфоутворення й діагенезу. У той час як при процесах торфоутворення головна роль належала дії мікроорганізмів, при діагенезі бактеріальна діяльність поступово припинялася внаслідок настання асептичних умов, і головного значення набували такі фізико-хімічні фактори, як тиск, підвищення температури в результаті дії термофільних бактерій, каталітична дія мінеральних домішок і хімічні особливості навколишнього середовища (сольовий склад вод, наявність газів й ін.). Подальший перебіг процесів вуглеутворення – метаморфізм – зумовлював поступове перетворення бурого вугілля на кам'яне, а кам'яного вугілля – на антрацити, причому проміжними продуктами цих перетворень є різноманітні види бурого і кам'яного вугілля (тобто метаморфічні й генетичні ряди).

Говорячи про суть процесів метаморфізму, не можна не відзначити труднощі їх вивчення – головним чином через неможливість спостереження за ними в природних умовах і моделювання цих процесів у лабораторіях. Тому доводиться обмежуватися порівнянням наявних властивостей бурого і кам'яного вугілля при метаморфічних перетвореннях.

Насамперед, необхідно відзначити, що в кам'яному вугіллі уже не виявляються характерні для бурого вугілля речовини, наділені кислотними функціями (гумінові



кислоти), і воно стає хімічно нейтральним в результаті перетворення гумінових кислот на нейтральні гумінові речовини. Крім цього, бітумні компоненти кам'яного вугілля також втрачають подібність (кількісну і якісну) з бітумами бурого вугілля. Спостерігаються також інші розходження властивостей бурого і кам'яного вугілля, що свідчать про закономірну спрямованість метаморфічних перетворень зі зрілістю, що збільшується: зменшується вологість і підвищується щільність та густина вугілля, бурі кольори переходять у чорний, збільшується також вміст вуглецю й знижується вміст водню й кисню.

Все це дозволяє припускати, що перетворення при метаморфізмі відбуваються в тому ж напрямку, що й при діагенезі, тобто продовжують розвиватися в основному відновні процеси – реакції дегідратації й декарбоксилування.

Щодо причин різного протікання процесів при метаморфізмі й ролі тих або інших факторів, то з цих питань висловлювалися різні припущення. У першу чергу, варто розглянути вплив геологічних факторів на протікання процесів метаморфізму. До таких факторів зазвичай відносять тривалість процесів за часом, температуру, а також тиск гірських порід.

Що стосується тривалості процесів, тобто геологічного віку вугілля, то вже відзначалося, що цей фактор має лише другорядне значення. Тому при розгляді головних причин метаморфізму вугілля геологічний вік порівняно мало береться до уваги, більшого значення надають впливу підвищеного тиску й температури, які найчастіше тісно пов'язані між собою й супроводжують одне одного, у зв'язку з чим виділити роль кожного зокрема виявляється не завжди можливим. Ю.А. Жемчужников розглядає не безпосередньо самі ці фактори (тиск, температуру), а пов'язані з ними окремі види метаморфізму: а) контактовий, або термічний; б) тектонічний, або динамометаморфізм; в) регіональний, або глибинний, метаморфізм.

Підвищення ступеня метаморфізму вугілля могло відбуватися при контакті з виверженими вулканічними масами, що несуть звичайно величезні кількості тепла: так, наприклад, температура лави при виливі досягає 1300°C.

Підводячи загальні підсумки розглянутих вище положень про метаморфізм вугілля зауважимо, що не можна надавати вирішального значення дії тільки одного з факторів вуглеутворення, ігноруючи інші. На напрямок і кінцевий результат процесів торфо- і вуглеутворення впливала сукупність багатьох разом узятих факторів. Залежно від варіювання дії тих або інших факторів й умов, утворилося різне вугілля, що відрізняється за складом і властивостями. Необхідно лише виділити із цих факторів й умов найбільш істотні для утворення кожного класу твердих горючих копалин.

Що стосується гумітів, то цілком обґрунтованими є припущення про стадійність їх утворення. Перша стадія – торфоутворення, при якому головна роль належить біохімічним факторам. До другої стадії можна віднести діагенез, при якому ще продовжують діяти біохімічні фактори, але, поряд з ними, стає усе більш помітним вплив факторів геологічного характеру (відносно невисокі температури й тиск). Нарешті, третьою стадією є метаморфізм, при якому хімічні перетворення вугілля зумовлені впливом переважно фізико-хімічних або геологічних факторів, що діють на глибині, тобто високих тисків і підвищених температур.

## 7. Систематизація і класифікація твердих горючих копалин

Класифікація твердих горючих копалин (ТГК), як систематика всіх їх видів, що зустрічаються, за найважливішими характерними ознаками і властивостями, є однією з найскладніших проблем науки про ТГК. Над вирішенням цієї проблеми багато років працювали дослідники в різних країнах світу, у тому числі і в нашій країні, оскільки побудова науково обґрунтованої класифікації ТГК мислима лише як результат узагальнення всіх досягнутих знань про їх природу і склад, а також про структуру і властивості речовин, які є складовими ТГК.

Існуючі класифікації ТГК можна поділити на три основні типи:

1) загальні класифікації включають основні параметри (істотні властивості), що відображають внутрішню спільність кожного класу і класів серед всіх ТГК, охоплюваних класифікацією. Такі класифікації мають головним чином пізнавальне теоретичне значення;

2) технологічні (промислові) класифікації розподіляють ТГК за показниками властивостей. Технологічні класифікації виражають головним чином такі співвідношення властивостей ТГК, знання яких необхідне для використання їх в тій або іншій конкретній галузі промисловості, і тому вони називаються також окремими або частковими;

3) комбіновані класифікації (наприклад, промислово-генетична) ґрунтуються на показниках, що використовуються і в загальних, і в технологічних класифікаціях. Ці класифікації (їх більшість) мають як теоретичне, так і практичне значення. Вони дозволяють розширити число ТГК, включених у класифікацію, а також сприяють розкриттю взаємозв'язку складу, будови і практично важливих властивостей ТГК.

Різноманіття в природі видів ТГК зумовило необхідність систематизації їх за найбільш загальними, характерними ознаками. У зв'язку з цим велику увагу надавали розробці так званих загальних наукових класифікацій ТГК (табл. 2.2).

Відповідно до загальної систематики ТГК, перше ознайомлення проводиться спочатку за найпростішими і найбільш характерними особливостями.

**Торф.** Торф тільки з певною мірою умовності можна віднести до твердих горючих копалин. У більшості випадків торфи – матеріали накопичення, процеси перетворення яких продовжуються на поверхні землі в торф'яних болотах донині. В природі зустрічаються іноді торфи, які за рядом властивостей займають проміжне місце між більш зрілими торфами і менш зрілим бурим вугіллям.

На вигляд торф – це неоднорідна суміш продуктів різного ступеня перетворення із залишків окремих частин наземних і болотяних рослин: стебел, коріння, гілок, кори, листя, хвої, трав, моху тощо.

При розгляданні шматків торфу неозброєним оком в них виразно спостерігаються прошарки, що складаються як із не повністю перетворених морфологічних частин рослин, так і з продуктів більш глибоких їх перетворень, що мають вид однорідної аморфної (безструктурної) маси. Таким чином, і в шматках торфу може бути знайдена смужкуватість, характерна почасти для шматків бурого вугілля і для більшої частини кам'яного вугілля.

Мала величина уявної густини шматків торфу пов'язана з їх високою пористістю (до 70%). Грудковий торф має характерну властивість – при висиханні значно зме-

ншується в об'ємі (дає усадку), причому усадка може складати до 40% первинного об'єму грудок.

Таблиця 2.2 – Загальна наукова класифікація ТГК

Стадії хімічної зрілості Класи ТГК	Торф'яна	Буровугільна	Кам'яновугільна	Антрацитна
I. Гуміти (переважно з вищих рослин)	Торфи: а) верхових боліт б) низинних боліт в) захоронені	Буре вугілля: а) землисте б) щільне (блискуче, матове смугасте) в) лігніти	Кам'яне вугілля: а) зовні однорідне (блискуче, сажа) б) зовні неоднорідне (смугасте, матове напівблискуче)	Антрацити
II. Ліптобіоліти (із стійких формівних елементів вищих рослин)	а) фіхтеліт – з воску б) копали – із смол в) фіменіт – з пилку	а) піропісит – з воску б) янтар – зі смол в) спорове вугілля (підмосковне) г) кутикулове вугілля (підмосковне “паперове” вугілля) д) барзаське вугілля	а) рабдопісит – із смол б) ткібульське смоляне вугілля в) концентрації смол г) спорове (кізеловське) д) кутикуліт (Іркутське) е) “листувате” вугілля (барзаське) ж) “кеннелі” з) лопініт – з кори	-
III. Сапропеліти (з нижчих рослин, водоростей (альг), залишків живих організмів – планктону) 1. Власне сапропеліти (стійкі елементи рослин містяться) 2. Сапроколіти (стійкі елементи рослин відсутні)	а) сапропелі (прісноводні) б) куронгіт в) балхашит г) сапроколи	а) богхеда б) торбаніт в) марагуніт г) сапропеліти серед бурого вугілля (кеннелі-богхеда, напівбогхеда)  Сапроколіти серед бурого вугілля	а) вугілля з Люгау (богхед) б) сапропеліти серед кам'яного вугілля (кеннелі-богхеда)  Сапроколіти серед Іркутського кам'яного вугілля (хахарейські, матаганські)	Сапропеліти серед донецьких антрацитів
IV. Група особливих видів ТГК	–	а) змішані сапропеліто-гуміти і гуміто-сапропеліти серед підмосковного бурого вугілля б) змішане гуміто-ліптобіолітове вугілля серед бурого вугілля Дніпровського басейну в) кеннелі	а) змішані гуміто-сапропеліти серед Іркутського кам'яного вугілля б) змішані гуміто-ліптобіоліти серед кам'яного вугілля Західного Донбасу і Кізеловського басейну в) кеннелі	Антрацити змішаного походження і складу серед донецьких гумусних антрацитів

**Буре вугілля** – це вугілля, що отримало свою назву від звичайного бурого кольору (хоча є буре вугілля і чорного кольору). Воно характеризується частіше за все зовні повною відсутністю залишків рослин, що не розклалися, і не має того аморфного вигляду, який властивий свіжовидобутому торфу. Відома велика кількість типів бурого вугілля з різними специфічними зовнішніми ознаками.

**Землисте буре вугілля.** В природному стані землисте буре вугілля сильно обводнене (вологість 35–65%) і при зберіганні в природних умовах поволі втрачає вологу до її вмісту 15–25%. Свіжовидобуте землисте буре вугілля є зовні однорідною зернистою

грудкуватою бурою масою. Грудки підсушеного вугілля легко роздавлюються і розтираються рукою на дрібні крихти. Дійсна густина землистого бурого вугілля коливається від 1,2 до  $1,35 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**Щільне буре вугілля** зустрічається у вигляді блискучих, матових і смужкуватих різновидів. Блискуче щільне буре вугілля містить, в порівнянні із землистим, менше вологи (7–12%) і зовні має велику схожість з кам'яним вугіллям, унаслідок чорного кольору, характерного блиску і значної механічної міцності і твердості. Дійсна густина цього вугілля коливається в межах  $(1,25-1,30) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.

**Кам'яне вугілля** відрізняється від торфу і бурого вугілля більшою твердістю, завжди чорним кольором, меншою вологістю і більш високою дійсною густиною ( $d_r = (1,25-1,45) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>). Звичайно для кам'яного вугілля характерний більший або менший ступінь блиску. Відповідно до цього розрізняють блискуче, напівблискуче, матове і сажу (або волоконне, що нагадує деревне вугілля).

Найчастіше в природі зустрічається напівблискуче (наприклад, середньо-карбонове вугілля Донбасу) і зовні неоднорідне, щільне, чорного або чорно-сірого кольору матове вугілля (наприклад, кам'яне вугілля Західного Донбасу). Рідше зустрічаються однорідне блискуче кам'яне вугілля і сажа.

Для шматків і пластів кам'яного вугілля характерна смужкуватість, що виражається чергуванням блискучих, напівблискучих, матових смуг і сажі. Кам'яне вугілля вельми різноманітне за хімічною зрілістю. Навіть в межах одного і того ж басейну (наприклад, у Донбасі і Кузбасі) з типів кам'яного вугілля можна скласти безперервний ряд (або гамму) вугілля в послідовності, відповідній зростанню хімічної зрілості. Так, окремі представники такого ряду кам'яного вугілля в Донбасі – від менш зрілих до більш зрілих – при використанні їх для промислових цілей отримали наступні найменування: довгополуменеве (марка Д), газове (марка Г), жирне (марка Ж), коксове (марка К), піснувато-спікливе (марка ПС) і пісне (марка П).

Безперервний ряд кам'яного вугілля (надалі такий ряд вугілля називатиметься метаморфічним від грецьк. *метаморфоза* – перетворення) закінчується пісним вугіллям. Далі – антрацит. Якщо за зовнішніми ознаками неважко відрізнити кам'яне вугілля від антрациту, то не завжди вдається відрізнити менш зріле кам'яне вугілля від більш зрілого, а особливо близьких між собою (сусідніх в ряді) стадій вуглефікації. Проте це можливо, оскільки встановлені закономірності зміни властивостей кам'яного вугілля у міру збільшення ступеня зрілості. Наприклад, у метаморфічному ряді вугілля зменшується (стає менш явною) смужкуватість, зростає ступінь блиску і збільшується дійсна густина.

**Антрацити** належать до найбільш зрілих гумітів. В порівнянні з кам'яним вугіллям, антрацити є найблискучішими і найбільш твердими утвореннями з дійсною густиною –  $(1,4-1,7) \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. Колір антрацитів сірувато-чорний, блиск металічний, з жовтим відтінком. Антрацити розрізняються за характером будови: масивні, грубо-, середньо- і дрібнозерністі. Типові антрацити виявляють деякі властивості, не характерні для кам'яного вугілля, наприклад, підвищену електропровідність. Антрацити – це не остання стадія перетворення гумітів. Вважається, що у відповідних умовах антрацит може через проміжні стадії перетворитися на графіт. У такому разі безперервний ряд гумітів (торф – буре вугілля – кам'яне вугілля – антрацит) закінчується графітом.

Між всіма типовими представниками в цьому ряді гумітів, на стиках, є перехідні утворення з проміжними властивостями: між торфом і бурим вугіллям – поховані торфи, між бурим вугіллям і довгополуменевим кам'яним вугіллям – вугілля марки БД, між пісним кам'яним вугіллям і антрацитами – напівантрацит. Є перехідні утворення також між антрацитом і графітом ( $d_r = 2,2 - 2,23 \cdot 10 \text{ кг/м}^3$ ). До них належать суперантрацити, або графітисті антрацити ( $d_r = 1,75 - 1,9 \cdot 10 \text{ кг/м}^3$ ), які зустрічаються на Уралі. До перехідних утворень між суперантрацитом і графітом зараховують так звані антраксоліти, одним з представників яких є шунгіт. Малозольний різновид шунгіту ( $d_r = 1,84 - 1,98 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ) є матеріалом чорного кольору, дуже твердим, з сильним блиском і синюватим відливом, на вигляд схожим на антрацит.

**Горючі і вуглисті сланці.** Під сланцями взагалі (як горючими, так і вуглистими) розуміють такі викопні матеріали, в яких разом з органічними речовинами міститься велика кількість мінеральних речовин (умовно понад 40%). Термін «горючі сланці» прийнято поширювати на сланці з органічною масою (тобто з керогеном) лише сапропелевої природи. Високозольні ТГК з органічною масою гумусної природи називають звичайно «вуглистими сланцями». Слід враховувати, що за характером органічної маси в природі зустрічаються сланці як гумусного і сапропелевого, так і ліптобіолітового, а також змішаного походження.

Відмітною ознакою всіх горючих (і вуглистих) сланців у зв'язку з великою їх зольністю є висока дійсна густина ( $d > 2,0 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ ). Залежно від переважання в них мінеральних речовин, сланці забарвлені в різний колір – темно-сірий, жовтий, коричневий і чорний. В грудках всі сланці є досить твердими і щільними утвореннями, що іноді розшаровуються на плитки. Горючі сланці, крім того, легко спалахують і горять полум'ям, що коптить.

Численними дослідженнями уточнена природа керогену різних родовищ горючих сланців, причому було встановлено, що ленинградські і естонські сланці належать в основному до сапропелевих; волзькі горючі сланці за походженням виявилися змішаними з переважанням сапропелітових речовин над гумусними.

Вище були розглянуті найважливіші зовнішні ознаки, за допомогою яких можна відрізнити один тип ТГК від іншого і з більшою або меншою вірогідністю встановити його природу і стадію зрілості. Проте заснований тільки на зовнішніх особливостях висновок про природу і зрілість вугілля, тобто про його місце в загальній систематичі ТГК, може бути помилковим або не зовсім відповідати дійсності. Тому для виявлення природи і зрілості ТГК і визначення шляхів найраціональнішого їх використання необхідно застосовувати дані, одержані за допомогою інших методів дослідження (фізичних, хімічних), у тому числі і методів вугільної петрографії.

## 8. Торф і вугілля

**Торф** – молода горюча корисна копалина, що пройшла початкову стадію перетворення в умовах надлишкового зволоження боліт при обмеженні доступу повітря.

Вихідним матеріалом при утворенні торфу є мохи, чагарники, трав'янисті і деревні рослини, розвиток яких визначається переважно умовами живлення – атмосферного чи ґрунтового.

Сутність біохімічних перетворень полягає в руйнуванні нестійких фрагментів рослин і синтезі нових, більш стійких у цих умовах.

У торфоутворенні беруть участь найпростіші водорості, дріжджі й цвілі. Ефективність процесу торфоутворення низька. Акумуляється менше 20% маси відмерлої рослинності у вигляді торфу.

Середня швидкість нагромадження торфу складає близько 1 мм на рік. Головний пояс торфонакопичення на Земній кулі відповідає зоні хвойних і частково зоні змішаних лісів.

Торф'яні родовища по Земній кулі розподілені нерівномірно, відповідно до кліматичних і ґрунтово-ботанічних зон. Світові запаси торфу за різними оцінками складають від 250 до 500 млрд. т. (у перерахунку на 40% вологість).

В Азії їх зосереджено близько 50%, у Європі – 31%, у Північній Америці – 11%, 8% в інших частинах світу.

Розподіл торф'яних родовищ пов'язаний з географічною широтою, рельєфом і геоморфологічною будовою місцевості. В Україні виявлено понад 2500 родовищ торфу із середньою глибиною залягання 1,4 м і запасами понад 2260 млн. т. На сьогодні в Україні вироблено більше 45% розвіданих запасів.

Унаслідок різноманіття рослин-торфоутворювачів і широкого діапазону умов торфонакопичування склад і властивості торфу змінюються у широких межах.

Речовина торфу містить частково розкладені рослинні залишки, продукти їх розпаду у вигляді темної аморфної гумусової речовини і мінеральну частину. У природному стані торф містить 85-95% води, а у твердій частині – до 50% мінеральних сполук. Органічна речовина торфу містить 48-65% вуглецю, 4,7-7,3% водню, 24,7-45,2% кисню, 0,2-1,2% сірки і 0,5-4,0% азоту.

Елементний склад відбиває природу вихідного рослинного матеріалу і характер його зміни при торфоутворенні, а також визначає ботанічний склад торфу, а умови живлення і вид рослин-торфоутворювачів визначають вид торфу.

Торф, що утворився з рослин переважно атмосферного (оліготрофного) живлення із вмістом рослинних залишків не менше 95%, називається верховим, а з рослин багатого (евтрофного) живлення, із вмістом таких рослинних залишків не менше 95%, – низинним.

Торф, у якому 10-90% залишків рослин одного типу, а решта – іншого, а також є залишки сфагнових мохів мезотрофного типу, називається перехідним.

Кожен тип складається з підтипів: лісового, лісо-болотного і болотного, а підтипи поділяються на групи: деревну, деревно-трав'яну, деревно-мохову, трав'яну, трав'яно-мохову і мохову. Виділяють 20 видів низинного, 8 перехідного і 12 верхового торфу.

Рівень біохімічного розпаду рослин-торфоутворювачів характеризується ступенем розкладу, який показує частку безструктурного торфу, що втратила клітинну будову речовини. Ступінь розкладу змінюється від 1 до 75% (табл. 2.3).

У залежності від геоботанічної характеристики, істотно змінюється склад торфів (табл. 2.4). При переході від верхового торфу до низинного підвищується вміст азоту, гумінових кислот і фульвокислот, у той час як кількість компонентів, характерних для рослин (бітулів, водорозчинних, гідролізованих речовин і целюлози) знижується в 1,5-3,0 рази.

Таблиця 2.3 – Ознаки торфу за ступенем розкладу

Ступінь розкладу		Головні ознаки стану торфу
у, %	Назва ступеня	
менше 15	Нерозкладений	Торф'яна маса не проходить крізь пальці. Поверхня торфу шорстка від залишків рослин, які добре розрізняються. Вода витискається струменем, як з губки, прозора, світла
15 – 20	Дуже слабо розкладений	Вода витискається частими краплями, струменем, слабо жовтувата
20 – 25	Слабо розкладений	Вода витискається у великій кількості, жовтого кольору, рослинні залишки майже відсутні
25 – 35	Середньорозкладений	Маса торфу майже не проходить крізь пальці. У структурі торфу розрізняються залишки рослинності. Вода витискається частими світло-коричнюватими краплями, торф починає забруднювати руку
35 – 45	Добре розкладений	Маса торфу слабо продавлюється. Вода виділяється рідкими краплями, коричнюватого кольору
45 – 55	Сильно розкладений	Маса торфу проходить крізь пальці, забруднює пальці. У торфі помітні лише деякі рослинні залишки. Вода витискається у малій кількості, темно-коричневого кольору
55 і більше	Дуже сильно розкладений	Торф проходить крізь пальці у вигляді грязеподібної чорної маси. Вода не витискається. Рослинні залишки зовсім не розрізняються

Таблиця 2.4 – Груповий хімічний склад органічної частини різних типів торфу (% на органічну масу, у чисельнику – середнє значення, у знаменнику – min, max)

Компоненти	Тип торфу		
	Низинний	Перехідний	Верховий
Бітум	4,2	6,6	7,0
	1,2 – 12,5	2,2 – 13,7	1,2 – 17,7
Водорозчинні і легкогідролізовані	25,2	23,9	35,8
	9,2 – 45,8	6,9 – 51,5	9,0 – 63,1
Гумінові кислоти	40,2	37,8	24,7
	18,6 – 55,5	11,7 – 52,5	4,6 – 49,9
Фульвокислоти	15,5	15,7	16,6
	5,0 – 27,9	8,6 – 33,2	10,0 – 30,4
Целюлоза (важкогідролізовані)	2,4	3,6	7,3
	0,0 – 9,0	0,0 – 15,8	0,7 – 20,7
Лігнін (негідролізований залишок)	12,3	11,4	7,4
	3,3 – 26,3	1,9 – 23,9	0,0 – 21,1

Відомий похований, або міжльодовий, торф, який відклався у періоди між заледеніннями. Цей торф похований під мінеральними відкладами різної товщини. Вік похованого торфу обчислюється десятками тисячоліть. Похований торф, на відміну від сучасного, має порівняно невисоку вологість, близько 30-60%. У деяких випадках похований торф утворився в післяльодовий період.

Густина сухої речовини торфу залежить від зольності, ступеня розкладу і хімічного складу, зростаючи із зростанням зольності з 1570 до 1710 кг/м<sup>3</sup> і падаючи із зростанням ступеня розкладу з 1570 до 1400 кг/м<sup>3</sup> при зольності 2%.

Водопоглинання торфу залежить в основному від анатомічної будови залишків рослин торфоутворення, структури торфу, колоїдних властивостей гумусу і визначається ботанічним складом і дисперсністю, знижуючись із зростанням ступеня розкладу. Водопоглинання коливається від 75 до 2000%, зменшуючись від торфу верхового типу до перехідного і особливо низинного типу.

Дисперсність в межах одного типу знижується при переході від торфу деревної групи до мохової, а при одній і тій же мірі розкладу низинний торф має більш однорідну дисперсність і відрізняється від верхового меншим вмістом дрібних частинок.

Кислотність торфу є одним з факторів, що зумовлюють інтенсивність мікробіологічної діяльності. Обмінна кислотність, що використовується як додатковий показник якості торфу, перебуває у прямому зв'язку із вмістом кальцію, який, очевидно, є головним регулятором кислотності торфу; рН сольової витяжки торфу коливається в межах 2,6-7,4.

Бітуми верхових торфів містять в основному стійкі сполуки (віск, насичені вуглеводні), низинних – біохімічно нестійкі речовини (хлорофіл, ненасичені і кисневі сполуки). З часом кількість бітумів в торфовому покладі майже не змінюється, однак збільшується вміст воску і зменшується вміст смол, що пов'язано з вторинними процесами, які відбуваються в торфі.

Екстракт, що витягується з бітумоносних торфів бензином, називають сирим торфовим воском. Він має темно-коричневий колір, містить не більше 40% смолистих речовин, 10% механічних домішок і 0,5% вологи, кислотне число – 30-60, число омилення – 100-160, водне число – 15-30, температура краплепадіння – 70-80°C.

Сировиною для отримання сирого торфового воску служить торф із вмістом бітуму не менше 5%, зольністю не більше 8% і робочою вологістю до 50%.

Знесмолений торфовий віск отримують екстракцією охолодженим до 0-5°C бензином з подальшою промивкою воску чистим розчинником і продуванням гострою парою для видалення бензину. Рафінований торфовий віск виробляють з торфу знесмоленого методом вакуумної дистиляції, очищення селективними розчинниками, а також окисненням перманганатом калію, азотною кислотою, сумішшю азотної і сірчаної кислот, хромовою кислотою і двохромовокислим калієм. Він має світло-жовтий або жовтий колір, температуру плавлення не нижче 79°C, кислотне число 120-260, число омилення 180-220, водне число не більше 8. Етерифікацією рафінованого воску спиртами отримують етерифікований рафінований віск.

Торфовий віск широко використовується в точному литті, для отримання полірувальних мастил, полірування хромованих і нікельованих виробів, для просочення паперу, шкіри, дерева, у виробництві олівців і косметики. У емульгованому вигляді віск входить до антиадгезійних сумішей, що використовуються при отриманні виробів з пінополіуретану, спиртові екстракти воску і смола використовуються при виробництві медичних препаратів, інгібіторів корозії металів, для одержання промивних і консерваційних речовин.

Вміст і склад вуглеводів торфу залежить від типу, виду, ступеня розкладу і умов торфоутворення. Їх кількість коливається від 50% на органічну речовину у верхового торфу низького ступеня розкладу до 7% у торфу зі ступенем розкладу понад 55%. Вуглеводи торфу представлені у вигляді полісахаридів, моносахаридів і їх пектинових речовин.



Вуглеводи торфу зосереджені у водорозчинних, легкогідролізованих та важкогідролізованих фракціях органічної речовини. Загальну кількість цукру в продуктах гідролізу торфу характеризують за показниками “редуючі речовини”, вміст яких у водорозчинній і легкогідролізованій фракції до 50% і у важкогідролізованій – понад 90%. Найбільш багаті вуглеводами торфи верхового типу з низьким ступенем розкладу.

За вмістом і якістю вуглеводів торф є сировиною, придатною для хімічної і біохімічної переробки. Гідролізати торфу практично не відрізняються від гідролізатів деревини і можуть використовуватися для виробництва спиртів, фенолів, кормів. Гектозні цукри добре засвоюються тваринами, можуть перероблятися мікроорганізмами в різні продукти, здатні зброджуватися. Пентози не зброджуються і придатні для вирощування кормових дріжджів. Продукти гідролізу пентозанів використовуються в медичній і фармацевтичній промисловості. З торфових гідролізатів можна отримувати білкові продукти, жири, вітаміни і т.д.

До гумінових кислот відносять речовини, що витягуються з торфу 1-2% розчинами лугів у воді і осаджуються при підкисленні розчину у вигляді аморфної речовини темного кольору. Решту органічних речовин, які містяться у воді після підкислення, називають фульвокислотами. У залишку, крім власне фульвокислот, є полісахариди, пептиди, амінокислоти, феноли.

Вміст гумінових кислот у торфі коливається від 5 до 55%, причому мінімальна їх кількість знаходиться в торфі мохової групи верхового типу. У торфі низинного типу кількість гумінових кислот завжди перевищує 20%. Вміст вуглецю в гумінових кислотах торфу змінюється від 46 до 61%, водню – від 2,8 до 6,6, азоту – від 2 до 6%.

Гумінові кислоти при нагріванні не плавляться, а розкладаються. При висушуванні вони набувають нових властивостей. Сухі гумінові кислоти торфу являють собою блискучу чорну масу з густиною 1,14-1,63 г/см<sup>3</sup>. Висушені фульвокислоти утворюють тонкі блискучі червонувато-бежеві плівки, що розтріскуються у вигляді тонких волокон. Фульвокислоти містять 40-52% C<sup>daf</sup>, 4 – 6% H<sup>daf</sup>, 2 – 4% N<sup>daf</sup>, 40 – 48% O<sup>daf</sup>. Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що гумінові кислоти представлені сферичними частинками розміром від 3 до 10 нм, схильними утворювати ланцюжки і пухкі сітчасті агрегати. При сушці можливе утворення глобул з розмірами 80-2000 нм.

Великий набір і вміст функціональних груп визначають високу обмінну місткість, яка росте із збільшенням рН. Загальна кількість кислих груп в гумінових кислотах і фульвокислотах залежить від типу торфу і змінюється відповідно від 5,8 до 7,7 мг-екв/г і від 8,0 до 13,3 мг-екв/г.

Гумінові кислоти використовуються для регулювання структури утворення бідних гумусом ґрунтів і підвищення їх родючості, для виробництва високоефективних біологічно активних препаратів, барвників для деревини, інгібіторів корозії різного призначення, стабілізації промивних розчинів при бурінні, для підвищення рухливості бетонних сумішей, розрідження цементних шлаків, очищення стічних вод.

Торф'яні родовища – ділянки земної поверхні, для яких характерне надлишкове зволоження, наявність торф'яного покладу й рослинного покриву, що складається з вологолюбних рослин-торфоутворювачів і, відмираючи, вони не піддаються повному розпаду й у напіврозкладеному стані утворюють торф. У процесі торфоутворення інтенсивність розкладу рослин неоднакова. Частина рослин добре зберігається в торфі – це

головним чином сфагнові й гіпнові мохи. У більшості трав'янистих рослин (осока, очерет, пухівка, шейхцерія та ін.) зберігаються лише залишки підземних частин – корінь, корневище (або навіть тільки епідерміс корневищ), наземні їх частини піддаються розпаду; у деревних порід добре зберігається лише кора, деревина ж – тільки у хвойних. За умовами водно-мінерального живлення розрізняють торфовища низинні, перехідні й верхові. Низинні торфовища утворюються в умовах обводнювання сильно мінералізованими (твердими) водами: ґрунтовими, поверхнево-стічними, річковими або озерними. Ці торфовища вкриті вимогливими до мінерального режиму рослинами (вільха чорна, береза пухнаста, очерет, хвощ, деякі види осоки, зелені мохи). По відмиранні з них утворюється порівняно високозольний низинний торф. Торф'яні родовища цього типу розвиваються в зниженнях рельєфу (у заплавах рік або в улоговинах на вододілах) і мають найчастіше плоску поверхню.

Торфовища перехідного типу виникають в умовах обводнювання поверхнево-стічними й ґрунтовими водами, але слабо мінералізованими.

Торфовища верхового типу утворюються в умовах обводнювання слабо мінералізованими (м'якими) водами, у загальній сумі яких переважають атмосферні опади. Рослинний покрив їх складається з маловимогливих до мінерального живлення рослин (сосна, деякі види сфагнових). Торфовища верхового типу утворюються на піднятих елементах рельєфу (на вододілах, на терасах рік), поверхня їх звичайно опукла.

Крім того, торфовища розрізняють за походженням: озерного походження, які виникли на місці водоймищ у зв'язку з їх заторфовуванням, і суходільного походження, які виникли на мінеральних ґрунтах у зв'язку із заболочуванням лісів, лук. При сталості водно-мінерального режиму протягом існування торфовищ створюються торф'яні поклади, однорідні за своєю будовою на всю глибину. При зміні водно-мінерального режиму у зв'язку з ростом торфовища угору, зі змінами загальнокліматичних або місцевих умов (підняття або опускання рівня ґрунтових вод, підпруження струмків і рік або їх обміління, заторфовування) виникають поклади з торфом різних видів, а іноді й торфом різних типів. Перші називають простими покладами, другі – складними.

Всі види торф'яних покладів об'єднані в 4 типи: низинний, перехідний, змішаний, верховий.

До низинного типу відносять поклади: а) складені низинним торфом; б) прикриті перехідним торфом, але не більш ніж на половину загальної глибини торфу; в) прикриті верхівковим торфом на глибину до 0,5 м.

До перехідного типу відносять поклади, складені більш ніж наполовину перехідним торфом, якщо шар верхівкового торфу, що їх прикриває, не перевищує 0,5 м.

До змішаного типу відносять поклади, нашаровані в основному низинним або перехідним торфом, прикритим зверху торфом верхівковим, потужність якого перевищує 0,5 м, але становить менше половини загальної глибини покладу.

Верхівковими (верховими) називаються поклади, складені верхівковим торфом.

Торфовища розташовуються на різних елементах рельєфу. Основні категорії родовищ відрізняються за геоморфологічними ознаками і утворюють наступний класифікаційний ряд від заплави до вододілу: родовища заплавної, родовища надзаплавних терас, родовища вододілів.

Заплавні родовища завжди низинні й звичайно багатозольні. Родовища перших надзаплавних терас розташовуються близько до підшви схилу другої надзаплавної тераси й приймають в себе ґрунтові води, які тут виникають. Поклади цих родовищ звичайно повністю складені торфом лісової групи (частіше – вільховим), відрізняються високою зольністю. Джерелом водного живлення родовищ других надзаплавних терас, розташованих на схилах від другої тераси до першої, є атмосферні опади, поверхневі води. Ці родовища складені шейхцерієвим і сфанговим низинним торфом невисокої зольності (5 – 7%). Родовища центральних частин других надзаплавних терас, залягаючи в неглибоких зниженнях на потужних відкладеннях, майже позбавлені доступу ґрунтових вод і розвиваються як верхові. Характерною рисою цих родовищ є опукла поверхня з перевищенням центральних ділянок над окраїнами на 2-3 м. Притерасні родовища других надзаплавних терас розташовуються поблизу підшви схилу третьої тераси або вододілу. Низинний торф складає більшу частину покладу, верхня ж представлена верхівковим торфом. У покладі переважає змішаний тип будови. Торфовища схилів вододілів і рівнин займають звичайно великі площі, досягаючи кількох тисяч гектарів, при значній глибині покладу. Будова їх досить різноманітна. Більша їхня частина звичайно складена верхівковим торфом, менша – переважно болотним. Частіше в основі покладу спостерігаються відклади сапропелю. При збагаченому, досить постійному мінеральному режимі, ці торфовища розвиваються як низинні. Торфовища в проточних улоговинах мають видовжену форму, їх оточують береги, сильно підняті над поверхнею торфовища. Низинний поклад болотного підтипу торфовища локалізується у вододільних безстічних улоговинах, приурочений до районів корінних відкладень. Від родовищ стічних западин ці торфовища відрізняються тим, що оточені досить високими мінеральними берегами, які виключають можливість стоку вод.

У ярах торфовища найбільш поширені в лісостеповій зоні. При живленні ґрунтовими водами вони завжди представлені низинними, сильно озоленими покладами.

Основними видами використання торфу є отримання з нього торф'яного палива й хімічних продуктів, а також застосування в сільському господарстві. Торф використовується, крім того, для виготовлення деяких будівельних матеріалів та у медицині. Форми використання торфу й масштаби його видобутку визначаються техніко-економічними умовами в країні й районі, кількістю і якістю торфу в родовищі.

Торф'яне паливо є паливом переважно місцевим і на далекій відстані звичайно не перевозиться через об'ємну вагу, наявність у торфі значної кількості баласту (води й золи), а також тому, що під час перевезення та перевантаження якість торфу звичайно знижується (він кришиться).

Як промислове паливо, застосовується переважно торф, видобутий фрезерним, екскаваторним або гідравлічним способом. Торф'яне паливо у процесі видобутку доходить до повітряно-сухого стану (вологість 30 – 40%) і використовується на великих електростанціях. Для торф'яного палива вітчизняними інженерами й вченими сконструйовані спеціальні топки, у яких спалюється як грудковий, так і фрезерний торф. Середня теплота згоряння грудкового торфу з вологістю 30% дорівнює 13,1 МДж/кг, фрезерного торфу вологістю 40% – 11,1 МДж/кг. Трохи вища (на 10 – 15%) теплота згоряння торфу, який отримано за технологією мокрого обвуглювання, тобто термомеханічного зневоднювання під тиском в автоклавах, з подальшим відтискуванням у пресах. Іс-

точно вища теплота згоряння (15,9 – 18,0 МДж/кг) торф'яних брикетів, які готують із фрезерного торфу. Як паливо застосовується також торф'яний напівкокс і торф'яний генераторний газ. З торф'яного дьогтю, продукту сухої перегонки торфу, одержують штучне рідке паливо.

Фрезерний торф, що перебуває у великих штабелях, може за певних умов самонагріватися й займатися. При самонагріванні під дією актиноміцетів і інших грибів спочатку розкладаються вихідні складові частини торфу: геміцелюлози, пектини, клітковина, лігнін і інші, а потім під дією грибків і бактерій відбувається блокування продуктів первинного розпаду. У сильно нагрітому торфі з грибків присутні пеніцили, які в процесі росту виділяють багато тепла. Підвищення температури викликає хімічні процеси, у результаті яких торф у зоні найвищої температури перетворюється на напівкокс, зі вмістом летких більшим, ніж у штучно одержуваному торф'яному напівкоксі. У порівнянні з вихідним, торф'яний напівкокс характеризується меншою вологістю й підвищеним приблизно на 10% вмістом вуглецю. Вища теплота згоряння горючої частини такого напівкоксу досягає 26,4 МДж/кг. При потраплянні в зону напівкоксу з високою температурою (65 – 80°C) повітря (наприклад, сильний вітер, через тріщини в штабелях) відбувається самозаймання торфу. Для його запобігання спостерігають за температурою торфу й застосовують перевалку шарів перпендикулярно поздовжньої осі за допомогою машин, що сприяє охолодженню торфу, а також обкладку шарів лежального торфу (караванів) шаром сирого торфу для ізоляції напівкоксу, що утворився, від атмосферного повітря.

Хімічні продукти з торфу одержують напівкоксуванням, газифікацією, мокрим обвуглюванням, екстракцією.

При напівкоксуванні й газифікації з торфу, крім напівкоксу й горючого газу, одержують аміак, оцтову кислоту й дьоготь. При переробці первинних торф'яних дьогтів одержують воски, парафіни, феноли, креалін та ін.

Мокре обвуглювання виконують шляхом нагрівання вологого торфу під тиском в автоклавах приблизно при 180°. Процес супроводжується утворенням оцтової кислоти, що викликає оцукрювання легкогідролізованих полісахаридів. Цукри, які з'являються, частково руйнуються, частково перетворюються на фурфурол і оксиметил-фурфурол. При мокрому обвуглюванні виділяється 5 – 7% CO<sub>2</sub>. Торф, який пройшов мокре обвуглювання, легко зневоднюється відтискуванням. Водний розчин, який при цьому одержують, містить цукор, частина якого може бути зброджена у спирт. Фурфурол, що утворюється під час зневоднювання, виділяють із парової фази. Для одночасного виробництва торф'яного палива, спирту й фурфуролу найбільш придатний верховий сфагновий торф невисокого ступеня розкладу.

Екстракція бітумів з торфу може проводитися різними розчинниками. Найбільш бітумінозний, сильно розкладений, пухівковий торф містить розчинних у бензині бітумів 5 – 8%, у бензолі 10 – 14% і в спирто-бензолі 25%. Торф'яні бітуми, які вилучають бензином, містять до 50% восків, що складаються із суміші високомолекулярних жирних кислот, високомолекулярних спиртів і їх етерів.

Будівельні матеріали для теплоізоляції одержують із малорозкладеного торфу шляхом обробки водою, перемішуванням отриманої торфомаси, її відтискуванням, фонуванням і сушінням.

У сільському господарстві торф використовується як добриво, для виготовлення торфоперегнійних горщиків, для мульчування ґрунту, як біопаливо й парникова земля, на підстилку худобі і птиці, для пакування й зберігання фруктів і овочів, а також як паливо. Добриво заготовляють у вигляді дрібної крихти вологістю не більше 60 – 65%, застосовують головним чином на підзолистих ґрунтах. Способи використання торфу як добрива встановлюють залежно від його агро-хімічної характеристики.

Найбільш багатий на азот, кальцій і фосфор низинний торф, особливо із зольністю вище 12%. Він відрізняється меншою кислотністю (рН у межах від 4 до 7). У верховому торфі азоту майже вдвічі менше, ніж у низинному, кальцію й фосфору у кілька разів менше. Характерна дуже велика кислотність верхового торфу (рН в межах від 2,8 до 3,6). Торф всіх типів бідний калієм.

Органічна речовина торфу, внесеного в ґрунт, бере участь у формуванні гумусу, сприяє поліпшенню його структури й фізико-хімічних властивостей і є сприятливим середовищем для розвитку ґрунтових мікроорганізмів. Із внесенням у ґрунт торфу поліпшуються його водні властивості: зростає вологоємність, уповільнюється вилугування, зменшується випар. Живильні речовини, які містяться в торфі, перебувають у важкозасвоюваному рослинами стані, тому для активації біологічних і хімічних процесів, що протікають у торфі, збагачення його живильними елементами, а також для зменшення кислотності торф звичайно піддають спеціальній обробці – компостуванню.

З низинного торфу, що добре розклався, у суміші із гнойовою пульпою й мінеральними добривами готують органомінеральні добрива. На добриво в чистому вигляді, без попередньої підготовки, використовують лише низинний торф високого ступеня розкладу, із зольністю понад 12%, збагачений фосфором і кальцієм. Низинний торф із середнім і високим ступенем розкладу застосовується як складова частина парникового й тепличного ґрунту. Торф, після збирання культури, заорюють, він служить органічним добривом для росту наступних культур. Як „біологічне паливо” для обігріву ґрунту в парниках використовується низинний і верховий торф у вигляді підсушеної крихти в суміші із гноєм (у пропорції 1:2). Можливість такого застосування торфу заснована на його самонагріванні.

Торф, що слабо розклався, є високоякісним підстилковим матеріалом для худоби і птиці – він має велику вбирну здатність і малу теплопровідність.

Висока вологоємність торфу пояснюється наявністю в болотних рослин, головним чином у мохів, особливих клітин коркового шару з великою всмоктувальною здатністю. Вологоємність і газопоглинальна здатність торфу тим більші, чим менший ступінь його розкладу. Вологоємність (в % до абсолютно сухої речовини) сфагнового торфу приблизно 870 – 1150, осокового 800 – 970. Газопоглинальна здатність (поглинання аміачного азоту з атмосфери, насиченої газоподібним аміаком, в % до абсолютно сухої речовини) для сфагнкової підстилки становить від 1,4 до 2,1, осокової близько 1 (газопоглинальна здатність соломи близько 0,6).

Торф'яна крихта із частинками розміром до 5 мм і з вологістю 30 – 40% з верхового торфу зі ступенем розкладу не вище 15% застосовується для пакування й зберігання винограду, груш, яблук, томатів та ін. Торф захищає фрукти й овочі від перегрівання й замерзання, від механічних ушкоджень, також перешкоджає розвитку грибків і бактерій.

У медицині торф застосовується для грязелікування. Для загальних і місцевих аплікацій використовують низинний і верховий торф підвищеного ступеня розкладу, у вигляді сирцю або у вигляді фрезерного торфу без будь-якої спеціальної тривалої обробки. Простота методики торфолікування при його високій ефективності зробила цей метод досить цінним лікувальним засобом у практичній медицині.

Енергетичне і сільськогосподарське використання торфу не вичерпує потенційні можливості торфу. Він становить велику цінність для хімічної і біохімічної промисловості, медицини, машинобудування, будівництва і ряду інших галузей. Тому актуальною є комплексна переробка торфу за безвідходною технологією з отриманням нових продуктів і матеріалів різного призначення. З 1 т сухого торфу можна отримати (кг): гумінових препаратів – 450-700, барвників – 350-450, целюлози – 150-200, бітумів – 50-100, воску – 40-50, парафіну – 20-30, етилового спирту до 45, оцтової кислоти до 15, щавелевої кислоти до 200, кормових дріжджів – 200– 220, дьогтю – 80-100, дубильних речовин – до 50 і ряд інших хімічних речовин, на основі розробленої в Білорусії промислово-хімічної класифікації торфу і схеми комплексного його використання.

**Вугілля** – наступна після торфу тверда горюча копалина, утворена шляхом вуглефікації рослинних залишків.

В основу генетичних класифікацій викопного вугілля покладені знання про його хімічну природу і походження. Вони повинні служити надійною основою для створення промислових класифікацій і давати рекомендації для раціонального використання кожного виду горючих копалин.

Перша генетична класифікація вугілля була запропонована німецьким палеоботаніком Потоньє. Він виділив у викопному вугіллі три основні класи: 1) гуміти, 2) сапропеліти, 3) біоліти.

Пізніше Ю.А. Жемчужников запропонував свою генетичну класифікацію, у якій виділив дві групи (гумоліти і сапропеліти), а кожну групу розділив на два класи (1 – гуміти, 2 – ліптобіоліти, 3 – сапропеліти і 4 – сапроколіти).

Гуміти утворилися з вищих рослин, а сапропеліти – з нижчих рослин і планктону. Пізніше був виділений проміжний клас гуміто-сапропелітового вугілля.

С.Г. Аронов і Л.Л. Нестеренко розділили вугілля на чотири генетичні класи: гуміти, ліптобіоліти, сапропеліти й особливо тверді горючі копалини. Перераховані класифікації не мають принципових відмінностей і використовуються для дослідження впливу генезису вугілля на його властивості.

З усіх класів вугілля найбільш поширені і найповніше вивчені гуміти. Сапропеліти істотно відрізняються від гумітів відсутністю шаруватості, однорідним складом і високою густиною.

При аналізі ізометаморфного вугілля було встановлено, що воно відрізняється за своїми фізичними і хімічними властивостями. Вивчення якісних показників вугілля у залежності від виходу летких речовин показало, що все донецьке вугілля в ряді метаморфізму за відповідними характеристиками розташовується смугою, обмеженою лініями максимальних і мінімальних значень виходу летких речовин.

В.В.Видавський встановив, що при одному й тому ж ступені вуглефікації вугілля має різний елементний склад і властивості, і пояснив це різною окисною здатністю, а надалі, розглядаючи умови утворення, увів поняття “відновленість”, більш відповідне

хімічному перетворенню органічних речовин у процесі утворення геліфікованої речовини, яка представляє основний петрографічний компонент донецького вугілля.

Відновленість вугілля – один з головних генетичних факторів, що обумовлюють розмаїтість його властивостей. Утворення вугілля різних типів за відновленістю обумовлене палеогеотектонічною обстановкою, геохімічним складом води і мінерального середовища, у якому відбувалося вуглеутворення.

Поняття про ступінь відновленості вугілля виникло на базі виявлених розходжень хіміко-технологічних властивостей ізометаморфного вугілля Донбасу. Вугілля, яке містить велику кількість кисню і має меншу теплоту згоряння, гіршу спікливу здатність і меншу розчинність в органічних розчинниках, було названо “менш відновленим”, а вугілля з протилежними властивостями – “більш відновленим”. Це явище пояснюється різними первинними умовами утворення вугілля. Пізніше були виявлені особливості петрографічних характеристик і хімічного складу різновідновленого вугілля усього ряду вуглефікації для різних родовищ і басейнів.

Встановлено, що вплив відновленості позначається, насамперед і найбільш яскраво, на властивостях вітринітів. Тому розподілу на типи за відновленістю піддається тільки вугілля, складене переважно вітринітом (вітренове, кларенове, кларено-дюренове). Всі інші типи гумітового вугілля є маловідновленими.

Кожний з типів вітриніту характеризується комплексом ознак, визначеним діапазоном зміни кожної ознаки, що виявляються у вугіллі будь-якої стадії вуглефікації.

За петрографічними особливостями типи вітриніту відрізняються за кольором, структурою, формою залягання, розміром частинок і за оптичними показниками: відбивною здатністю, показником заломлення і коефіцієнтом пропускання. Вихідним матеріалом кожного з типів вітриніту можуть бути будь-які тканини лігніно-целюлозного складу вищих рослин і вуглеводний матеріал нижчих.

У хіміко-технологічному аспекті типи вугілля за відновленістю для усього вуглефікаційного ряду розрізняються за вмістом водню, виходом летких речовин, теплою згоряння і густиною органічної речовини. Найбільш чітко ці відмінності простежуються на буровугільній і кам'яновугільній стадіях і менше – в антрацитах, у яких генетичні типи зближуються за хімічними властивостями і розрізняються за фізичними показниками (анізотропія відбивної здатності вітриніту).

Для кам'яного вугілля яскравою характеристикою ступеня відновленості є показники спікливості, а для бурого – вміст гумінових кислот і кисневих функційних груп. У Донецькому басейні як один з показників ступеня відновленості використовують вміст загальної і піритної сірки, однак аналіз даних по інших басейнах показав, що в цілому такої закономірності не існує.

Для Донецького басейну доведено, що відновлене вугілля утворилося в сильно обводнених, більш анаеробних умовах під вапняковою покрівлею, в основному в лужному і нейтральному водному середовищі. Для утворення відновленого вугілля необхідне швидке занурення неокисненого рослинного матеріалу під водний покрив і лужний потенціал вод, які вміщують рослинний матеріал, що розкладається.

Перебування поруч відновленого і маловідновленого вітринітів може свідчити про наявність процесів, у яких одна частина органічного матеріалу окиснюється за рахунок відновлення іншої.

При укладанні геолого-вуглехімічної карти Донбасу було введено чотири генетичні типи вугілля у порядку зростання ступеня відновленості, а потім був доданий п'ятий:

оа – особливо маловідновлений;

а – маловідновлений;

б – проміжний;

в – відновлений;

вв – сильно відновлений.

Генетичний тип за відновленістю визначається за діаграмою ДонВУГІ – Артем-геологія.

Згідно геологічних, даних максимальна відновленість залишків рослин спостерігається в анаеробних лужних морських чи мінералізованих умовах. Якщо вуглефікація є результатом впливу факторів на всю вугленосну товщу і їй підлеглі всі пласти, то зміна генетичного типу за відновленістю явище фаціальне і характерне для кожного пласта окремо. Встановлено, що для пластів маловідновленого вугілля характерна проста будова, груба площинність, слабка мінералізація переважно піщано-глинистим матеріалом, сильна розкладеність гелефікованої речовини.

Пласти з відновленим вугіллям мають складну будову, тонку чи навіть мікросмузкуватість, включення тонкодисперсного піриту і меншу розкладеність гелефікованої речовини зі збереженою морфологічною структурою рослинних залишків.

Ознаки генетичного типу зберігають своє значення у всьому ряді вуглефікації. У вугілля низького і середнього ступенів вуглефікації характерними показниками є товщина пластичного шару, вміст вуглецю, водню, кисню і сірки. У вугілля високого ступеня вуглефікації – геологічна будова пласта, петрографічний склад, присутність тонкодисперсного піриту, вміст сірки, склад золи, механічна міцність і анізотропія відбивної здатності вітриніту.

Діагностичне значення при визначенні відновленості вітринітового вугілля має вихід летких речовин і смоли напівкоксування, вміст водню, вуглецю і сірки, густина і показники спікливості. Всі ці показники, крім густини, мають більші значення у відновленого вугілля.

У Радянському Союзі були розроблені басейнові промислові класифікації, основані для кам'яного вугілля в основному на двох параметрах: виході летких речовин на суху беззольну масу і товщині пластичного шару. Граничні значення цих і інших параметрів для вугілля аналогічних марок у різних басейнах різні, у результаті чого вугілля з тими самими параметрами потрапляє у різні технологічні групи. Однак для вугілля з великим вмістом ліптиніту через сильну текучість пластичної маси немає можливості визначити товщину пластичного шару, як це має місце при дослідженні вугілля Кізеловського басейну.

На сьогодні, коли все частіше доводиться одержувати кокс із вугілля різних басейнів, потреба в створенні єдиної класифікації вугілля безсумнівна, причому вона повинна базуватися на науково-обґрунтованих параметрах, що відбивають склад і властивості вугілля.

У ХХ ст. були проведені численні наукові дослідження, спрямовані на розробку єдиної класифікації викопного вугілля як основи його раціонального використання в



енергетиці, хімічній промисловості та в інших напрямках переробки. Вони покладені в основу введеного з 1990 році ДСТ (ГОСТ) СРСР 25543-88 «Вугілля буре, кам'яне й антрацити. Класифікація за генетичними і технологічними параметрами».

У залежності від розміру середнього показника відбиття вітриніту ( $R_0$ ), теплоти згоряння на вологий беззольний стан ( $Q_s^{ds}$ ) і виходу летких речовин на сухий беззольний стан ( $V^{daf}$ ), вугілля поділяють на буре, кам'яне й антрацити (табл. 2.5).

Все викопне вугілля поділене в залежності від величини середнього показника відбиття вітриніту на 17 класів, а за вмістом фюзенизованих компонентів – на 5 категорій. Введено розподіл вугілля на типи. Тип бурого вугілля визначається за максимальною вологоємністю на беззольний стан ( $W^{daf_{max}}$ ). Введено також 6 типів бурого вугілля. Типи кам'яного вугілля (9) визначаються за виходом летких речовин на сухий беззольний стан ( $V^{daf}$ ), а в антрацитів – за об'ємним виходом летких речовин на сухий беззольний стан ( $V^{daf_{об}}$ ). Виділено 3 типи.

Підтипи вугілля визначаються:

– у бурого вугілля (5 підтипів) – за виходом смоли напівкоксування на сухий беззольний стан ( $T_{sk}^{daf}$ );

– у кам'яного вугілля (8 підтипів) – за товщиною пластичного шару ( $Y$ ) і індексом Рога ( $RI$ );

– для антрацитів (6 підтипів) – за анізотропією відбиття вітриніту ( $A_R, \%$ ).

Усе вугілля позначають семизначним кодовим числом, у якому:

– перші дві цифри показують клас і характеризують середнє значення величини показника відбиття вітриніту для даного класу, помножене на 10;

– третя цифра вказує категорію і характеризує середнє значення суми фюзенизованих компонентів, поділене на 10;

– четверта і п'ята цифри вказують тип і характеризують: для бурого вугілля – середнє значення величини максимальної вологоємності на беззольний стан; для кам'яного вугілля – середнє значення величини виходу летких речовин на сухий беззольний стан; для антрацитів – середнє значення величини об'ємного виходу летких речовин на сухий беззольний стан для певного типу;

– шоста і сьома цифри вказують підтип і характеризують: для бурого вугілля середнє значення величини виходу смоли напівкоксування на сухий беззольний стані, для кам'яного вугілля – середнє значення товщини пластичного шару і для антрацитів – середнє значення величини анізотропії відбиття вітриніту для даного підтипу.

Таблиця 2.5 – Види викопного вугілля

Вид вугілля	Середній показник відбиття вітриніту $R_0, \%$	Теплота згоряння на вологий беззольний стан $Q_s^{ds}$ , МДж/кг	Вихід летких речовин на сухий беззольний стан $V^{daf}$ , %
Буре вугілля	Менше 0,60	Менше 24	-
Кам'яне вугілля	Від 0,40 до 2,59	24 і більше	9 і більше
Антрацит	2,40 і більше	-	менше 9

Буре, кам'яне вугілля й антрацити поділені на 14 технологічних марок, 24 групи і 40 підгруп у залежності від технологічних властивостей. Генетичні і технологічні

показники встановлюють для кожного шахтопласта за пластовою пробою з неокисненої зони. Відповідно до технологічних властивостей, у ДСТ зазначені напрямки використання вугілля.

Для суміші вугілля пластів і ділянок (однієї шахтовидачі) визначають для кожного пласта чи ділянки показники, передбачені ДСТ, і на підставі отриманих даних, з урахуванням запланованої участі в суміші кожного пласта чи ділянки, обчислюють середньозважені показники і за таблицями визначають кодовий номер, марку, групу і підгрупу вугілля.

**Приклади:**

1) 1113219 ( $R_0 = 1,10 - 1,19\%$ , клас 11), категорія 1 ( $\Sigma OK$  не більше 20%), тип 32 ( $V^{daf} = 32-33\%$ ), підтип 19 ( $y = 19$  мм). Марка Ж, група 1Ж;

2) 1431811  $R_0 = 1,48$ ,  $\Sigma OK = 38\%$ ,  $V^{daf} = 18,2\%$ ,  $y = 11$  мм,  
де  $\Sigma OK$  – сума опіснюваних компонентів.

**Міжнародна система кодифікації** кам'яного вугілля (табл. 2.6.) була прийнята комітетом Європейської Економічної Комісії ООН (ЄЕК ООН) у вересні 1987 року на його 83 сесії і затверджена в 1988 році.

Система кодифікації дозволяє виробникам, продавцям і покупцям уникати неоднозначності якісних характеристик вугілля, що відповідають вимогам конкретних галузей його застосування. Важливо забезпечити застосування цієї системи для кам'яного вугілля різного походження, різного геологічного віку і різних басейнів, як рядового, так і збагаченого, що залягає в пласті чи світі пластів.

Система кодифікації 1988 року заміняє кодифікаційну систему 1956 року, яка стала непридатною в умовах зростаючого інтересу до вугілля і швидкого розширення торгівлі вугіллям, яке використовується для вироблення теплової енергії і виробництва металургійного коксу.

Для характеристики вугілля середнього і високого рангів були обрані основні параметри, до яких належать:

- відбивна здатність вітриніту;
- рефлектограма вітриніту;
- мацеральний склад;
- індекс вільного спучування;
- вихід летких речовин;
- зольність;
- загальний вміст сірки;
- вища теплота згорання.

Для цієї системи кодифікації межа між вугіллям низького і більш високого рангу встановлюється відповідно до загальної класифікації. Вугіллям низького рангу вважається вугілля з вищою теплою згорання менше 24 МДж/кг і середнім показником відбиття вітриніту ( $R_0$ ) менше 0,6%. Вугіллям більш високого рангу, до якого відносять вугілля середнього і високого рангів, вважається:

- вугілля з вищою теплою згорання понад 24 МДж/кг;
- вугілля з  $Q_b < 24$  МДж/кг, за умови, що середній показник відбиття вітриніту  $R_0 \geq 0,6\%$ .

Система кодифікації вугілля середнього і високого рангу призначена для рядового і збагаченого вугілля окремих пластів чи світи пластів (табл.2.6).

Таблиця 2.6 - Міжнародна система кодифікації вугілля середнього і високого ступеня вуглефікації

Параметри коду (послідовність цифр у кожному вугіллі)																		
Середня відбивна здатність вітрилиту $R_0$ , % (1,2)	Характеристика рефлектограми (3)			Мацеральний склад (mmf)		Індекс вільного случування SI (6)	Вихід летких речовин $V^{daf}$ , % (7,8)	Зольність $A^{daf}$ , % (9,10)	Загальний вміст сірки $S_t^d$ , % (11,12)	Тіплота згоряння $Q_S^{daf}$ , МДж/кг (13,14)	Код Значення							
	Код Значення $R_0$	Стандартне відхилення	Рефлектограми	Інертніт I, % об. (4)	Ліпінніт L, % об. (5)						SI	$V^{daf}$	$A^{daf}$	$S_t^d$	$Q_S^{daf}$			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
02	0,20-0,29	0	<=0,1	Без розриву	0	0-10	0	He кодується	0	0,1/2	48	>=48	00	0-1	00	0,0-0,1	21	,22
03	0,30-0,39	1	>0,1<=0,2	-"	1	10-<20	1	0-<5	1	1,1 1/2	46	46<48	01	1-2	01	0,1-0,2	22	22-23
04	0,40-0,49	2	>0,2	-"	2	20-<30	2	5-<10	2	2,2 1/2	44	44-<46	02	2-3	02	0,2-0,3	23	23-24
...	...	3	>0,2	1 розрив	3	30-<40	3	10-<15	3	3,3 1/2	...	...	...	...	...	...	24	24-25
10	1,00-1,09	4	>0,2	2 розриви	4	40-<50	4	15-<20	4	4,4 1/2	...	...	10	10-11	10	1,0-1,1	...	...
...	...	5	>0,2	Більше 2 розривів	5	50-<60	5	20-<25	5	5,5 1/2	10	10-<12	11	11-12	11	1,1-1,2	...	...
48	4,80-4,89				6	60-<70	6	25-<30	6	6,6 1/2	09	9-<10	12	12-13	...	...	36	36-37
49	4,90-4,99				7	70-<80	7	30-<35	7	7,7 1/2	08	8-<9	...	...	20	2,0-2,2	37	37-38
50	>5,00				8	80-,90	8	35-<40	8	8,8 1/2	...	...	20	20-21	21	2,1-2,2	38	38-39
					9	>=90	9	>=40	9	9,9 1/2	01	1-<2	...	...	...	...	39	>=39

Для характеристики вугілля середнього і високого рангів використовується 14-значна кодифікація, основана на наступних восьми параметрах вугілля, що дозволяють одержати інформацію про ранг, тип і марку вугілля:

	кількість цифр:
1) середній показник відбиття вітриніту $R_0$ , (%)	2
2) характеристика рефлектограми	1
3) характеристика мацерального складу	2
4) індекс вільного спучування	1
5) вихід летких речовин на сухий беззольний стан, (%)	2
6) зольність на сухий стан, (%)	2
7) загальний вміст сірки на сухий стан, (%)	2
8) $Q_v$ на сухий знезолений стан, (МДж/кг)	2

Тепер розглянемо все це докладніше (табл. 2.6). Перші дві цифри коду позначають відбивну здатність вітриніту, що відповідає нижній межі 0,1%-го діапазону значень середнього показника відбиття вітриніту, помноженій на 10.

Третя цифра дає характеристику рефлектограми. Наприклад, якщо в кодї стоїть 0, то рефлектограма без розривів вугілля в пласті.

Четверта і п'ята цифра позначають індекс складу мацеральної групи, а саме: четверта цифра відповідає нижній межі 10%-го діапазону значень вмісту інертиніту (без мінеральних речовин), поділеному на 10, а п'ята цифра позначає верхню межу 5%-го діапазону значень вмісту лейптиніту.

Одинадцята і дванадцята цифри відповідають нижній межі 0,1%-го діапазону значень загального вмісту сірки на сухий стан, помноженому на 10.

Тринадцята і чотирнадцята цифри відповідають нижній межі діапазону з інтервалом 1 МДж/кг значень  $Q_v$  на сухий беззольний стан.

В Україні діє система класифікації вугілля відповідно до ДСТУ-3472-96 (табл. 2.7.), у якому передбачено поділ на 9 марок (Б, Д, ДГ, Г, Ж, К, ПС, П, А).

Таблиця 2.7 – Класифікація вугілля України (ДСТУ 3472-96)

Марка вугілля	Позначення марки	Класифікаційні показники				
		Середній показник відбиття вітриніту, $R_0$ , %	Вихід летких речовин $V^{daf}$ , %	Товщина пластичного шару $Y$ , мм	Індекс $Ro_{ga}$ RI, відн. од	Теплота згоряння $Q_s^{daf}$ , МДж/кг*
Буре	Б	<0,4	Від 50 до 70	-	-	<24*
Довгополуменеве	Д	Від 0,4 до 0,6 (включно)	35-50	<6	-	-
Довгополуменеве газове	ДГ	0,50-0,80	35-48	Від 6 до 9 (включно)	-	-
Газове	Г	0,50-1,0	33-46	10-16**	-	-
Жирне	Ж	0,85-1,20	28-36	17-38	-	-
Коксівне	К	1,21-1,60	18-28	13-28	-	-
Піснувато-спікливе	ПС	1,30-1,90	14-22	6-12	Від 13 до 50 (включно)	-
Пісне	П	1,60-2,59	8-18***	<6	>13	Від 35,2 до 36,5 (включно)
Антрацит	А	2,60-5,60	<8	-	-	<35,2

Серед класифікаційних показників:

- середній показник відбиття вітриніту  $R_o, \%$ ;
- вихід летких речовин  $V_{daf}, \%$ ;
- товщина пластичного шару,  $Y, \text{мм}$ ;
- індекс  $R_o$   $RI, \text{відн.од}$ ;
- теплота згоряння  $Q_s^{daf}, \text{МДж/кг}$ .

\*Теплота згоряння наведена для вологого стану  $Q_s^{daf}$ .

\*\*При значенні показника відбиття вітриніту  $< 0,85\%$  і товщині пластичного шару  $> 16 \text{ мм}$  вугілля належить до марки Г.

\*\*\* При виході летких речовин  $< 8\%$  і теплоті згоряння  $> 35,2 \text{ МДж/кг}$  вугілля належить до марки П.

### 9. Петрографія вугілля

Петрографія – в широкому розумінні, вчення про гірські породи. Сьогодні простежується тенденція під терміном *петрографія* розуміти тільки опис гірських порід, їх складу і структури, а всі питання, пов'язані з генезисом гірських порід, іменувати **петрологією**. Вчення про осадові породи виділяється в особливу науку – **літологію**. Існують ще інші галузі петрографії – експериментальна петрографія, технічна петрографія, петрохімія.

*Експериментальна петрографія* вивчає процеси утворення гірських порід в лабораторних умовах шляхом експерименту. У ряді випадків лабораторний експеримент є одним із засобів при розв'язанні спірних питань. Зокрема, наприклад, експериментальним шляхом було доведено, що плагіоклази представляють безперервний ряд твердих розчинів альбіту і анортиту, а не певні поєднання цих двох компонентів, що утворюють самостійні мінерали.

*Технічна петрографія*, створена останнім часом працями акад. Д.С. Белянкіна, його співробітників і послідовників, ставить своєю задачею вивчення і надання допомоги у виготовленні штучного каменю (бетон, цемент, будівельна цегла, кераміка, ситал і скло), шлаки, вогнетриви, абразиви тощо), одержуваного в ході металургійного, керамічного й інших технічних процесів.

*Петрохімія*, родоначальником якої був акад. О.М. Заварицький, допомагає розкрити основні закономірності хімічного складу різних груп вивержених гірських порід і його зміни в процесі метаморфізму.

Петрографія як вчення про гірські породи та про асоціації мінералів, що є геологічно самостійними тілами, природно, веде свій початок від мінералогії та від геології. Перші уявлення про гірські породи, як і питання, пов'язані з їх вивченням, викладені в давніх трактатах з геології і мінералогії, а до їх виокремлення – у роботах про гірничу справу, металургію, науки про землю (наприклад, знаменита "De Re Metallia" Георгія Агріколи, 1556 р., менш відомі лекції ректора Києво-Могилянської академії Феофана Прокоповича «Про досконалі змішані неживі тіла – метали, камені та інші», 1706 р.).

Абсолютно самостійною наукою, з особливими завданнями і власними методами дослідження, петрографія стає з початку другої половини XIX ст., після введення в неї мікроскопічного методу вивчення гірських порід, а ще пізніше – методів фізичної хімії. Тільки з того часу петрографія по-справжньому підходить до рішення свого ос-

новного завдання – вивчення питань виникнення і постійних змін гірських порід, їх еволюції, перейшовши від якісних визначень до кількісних, тобто оперуючи мірою і числом і стаючи, таким чином, точною наукою.

З введенням цих методів петрографія починає суттєво впливати не тільки на розвиток інших геологічних дисциплін, особливо вчення про корисні копалини, але і на металургію, кераміку і виробництво скла.

У більшості випадків вугілля макроскопічно не цілком однорідне, а складається зі складових частин (інгредієнтів, літотипів), які в площинах, перпендикулярних на шаруванню, помітні неозброєним оком.

Пласти гумусного вугілля звичайно складаються з вітрону (блискучі шари), кларену (напівблискучі шари), дюрону (матові шари) і фюзену (мінеральне деревне вугілля). Чергування різних шарів літотипів в пласті утворює так зване смужкувате вугілля.

**Вітрен (блискуче вугілля).** Вітрен утворює чорні шари з дуже сильним блиском. Часто він крихкий і розітнутий безліччю тонких тріщин, внаслідок чого розколюється на кубики і при розробці вугільного пласта нагромаджується в дрібній фракції. Товщі шари вітрону мають раковистий злам. При макроскопічному описі пластів за вітрен приймають тільки дуже блискучі шари потужністю принаймні кілька міліметрів (від 3 до 10), а більш тонкі шари вважаються клареном. В гумусному вугіллі вітрен зустрічається досить часто і складається з вітриту і клариту.

**Кларен.** Термін “кларен” вказує на дуже тонко розшаровані вугільні шари, потужність яких складає кілька міліметрів, і блиск яких займає проміжне місце між блиском вітрону і дюрону. Кларен складається з тонких шарів вітрону, дюрону, а іноді також фюзену. При розгляді під мікроскопом виявлено, що кларен може включати вірит, кларит, дурит, тримацерит і фузит.

**Дюрен (матове вугілля).** Дюрен може бути чорного або сірого кольору, але завжди матовий. Чорний дюрен часто має слабкий жирний блиск. Дюрен дуже твердий і тому розколюється на великі шматки. Поверхня зламу шорстка. В складі дюрону фіксуються тільки матові шари, що мають потужність 3-10 мм і більше, а більш тонкі матові шари визначаються як кларен. Шари дюрону зустрічаються рідше, ніж шари вітрону і кларену, але іноді вони мають відносно велику потужність і дуже витримані за простяганням. Були знайдені шари дюрону потужністю до 10 см. Дюрен можна сплутати з шарами вуглистих сланців, які теж матові і дуже тверді. Під мікроскопом видно, що дюрен складається з дуриту і тримацериту, а іноді також із збагаченого екзінитом клариту.

**Фюзен.** Фюзен має велику схожість з деревним вугіллям. Він наділений шовковистим блиском, чорним кольором, часто дещо волокнистий і звичайно настільки м'який і пухкий, що при дотику забруднює руки. Рідше зустрічається різновид твердого фюзену, який складається з твердого фузиту, містить мінеральні домішки, що можна побачити під мікроскопом. М'який фюзен складається з м'якого фузиту з незаповненими порожнинами клітин. Звичайно фюзен зустрічається в пласті у формі лінз завтовшки декілька міліметрів і завдовжки кілька сантиметрів. Лінзи фюзену локалізуються в певних горизонтах пласта («вогненні горизонти»). В пластах, які особливо багаті на фюзен, зустрічаються шари потужністю до 20 см і завдовжки декілька метрів. В

більшості різновидів вугілля фюзен відіграє лише другорядну роль.

Макроскопічно **сапропелеве вугілля** істотно відрізняється від гумусного відсутністю шаруватості. Іншими характерними особливостями сапропелевого вугілля є однорідний склад і дуже висока міцність. Це вугілля настільки міцне і тверде, що вже за доісторичних часів його використовували для виготовлення браслетів. Сапропелеве вугілля низького ступеня метаморфізму в хімічному відношенні відрізняється високим вмістом водню і високим виходом летких речовин з відповідно високим виходом газу і смоли. Сапропелеве вугілля поділяють на кеннелі і богхеда з перехідними типами між ними.

**Кеннель** – вугілля чорного кольору, матове, однорідне і компактне, розколюється з раковистим зломом, під мікроскопом має правильну мікروشаруватість. Найбільш характерна особливість кеннелів – майже однаковий розмір складових частинок. Кеннелі зустрічаються у більшості вугільних басейнів світу. У вигляді прошарків від кількох міліметрів до десятків сантиметрів знайдені в гумусовому вугіллі Донбасу.

**Богхеда** візуально дуже схожі на кеннелі, але відрізняються від них буруватим кольором і коричневою рисою. Їх характерною складовою частиною є альгінит, якого майже немає в справжніх кеннелях.

Існує багато перехідних форм від кеннелів до богхедів. Якщо в кеннелях міститься велика кількість водоростей, але не більше, ніж спор, то це вказує на перехідний тип. Справжній богхед майже не містить спор.

**Ліптобіоліти**, що утворилися з найбільш стійких частин рослин (воску, смол), складають невеликі за потужністю шари у вугіллі нижнього карбону Західного Донбасу, окремі пласти Ткібульського родовища в Грузії, є в ряді басейнів на півдні Китаю. Ткібульські ліптобіоліти легко запалюються від сірника, що пов'язано з особливостями їх складу. Основним матеріалом для їх утворення були смола хвойних рослин, кутикули листя і пагінці вищих наземних рослин. Смолисті ліптобіоліти характеризуються підвищеною пористістю, вони містять вуглецю на 3-6% менше, а водню на 0,5-3,0% більше, ніж сусідні шари гумітів. При високих температурах ліптобіоліти розкладаються з виділенням великої кількості газоподібних органічних речовин, у зв'язку з чим легко запалюються. При низьких температурах вони хімічно більш інертні, ніж гуміти.

Початковий матеріал, його біохімічні і геохімічні перетворення в різних умовах обумовили формування численних однорідних за своїми оптичними і фізико-хімічними властивостями мікрокомпонентів вугілля, виділенням і описом яких займається вугільна петрографія. Мікрокомпоненти вугілля, на відміну від мінералів, широко варіюють за хімічними складом і фізичними властивостями.

Вугілля не є гомогенною речовиною – це суміш різних компонентів. Подібно до того, як неорганічні породи складаються з мінералів (наприклад, граніт – з польового шпату, кварцу і слюди), вугілля складається з *мацералів*. Але існує і відмінність. Якщо мінерали порід характеризуються певним хімічним складом, однорідністю речовинного складу, а також переважно кристалічною будовою, то мацерали вугілля широко варіюють за своїм хімічним складом, фізичними властивостями і не мають кристалічної будови.

Неоднорідну структуру вугілля видно неозброєним оком при вивченні вугільного вибою або зразка вугілля, але деталі його будови виявляються тільки під мікрос-

копом. Головними складовими частинами бітумінозного вугілля низького ступеня метаморфізму є блискучі компоненти, екзиніти або ліптинітові (первинні бітуми, переважно спори) і фюзинітові компоненти. При мацерації, що означає розклад блискучих компонентів, фюзинітові і екзинітові складові частини вугілля можуть відділятися і відновлюватися.

В сучасному значенні термін «мацерал» використовується одночасно для характеристики форми і походження мікроскопічних компонентів вугілля. Для виділення окремих мацералів під мікроскопом вибирають параметри, які можна визначити при мікроскопічному дослідженні, такі, як відбивна здатність, колір, рельєф.

Всі мацерали (назви мають суфікс *-иніт* або *-ініт*) класифікуються на три групи: **вітриніт**, **екзиніт** (або **ліптиніт**) та **інертиніт**. Кожна група включає ряд мацералів, які об'єднуються або за походженням (наприклад, екзиніт), або за характером консервації (вітриніт і інертиніт). В Україні існує своя класифікація мікрокомпонентів (мацералів) кам'яного вугілля (табл. 2.8), але все ширше використовується міжнародна класифікація (табл. 2.9).

**Таблиця 2.8 – Класифікація мікрокомпонентів (мацералів) кам'яного вугілля України**

Групи мікрокомпонентів		Мікрокомпоненти	
Назва	Позначення	Назва	Позначення
Вітриніт	Vt	Колініт	Vt <sub>1</sub>
		Телініт	Vt <sub>2</sub>
Семивітриніт	Sv	Семиколініт	Sv <sub>1</sub>
		Семителініт	Sv <sub>2</sub>
Фюзиніт	F	Семифюзиніт	F <sub>1</sub>
		Мікриніт	F <sub>2</sub>
		Фюзиніт	F <sub>3</sub>
		Склеротиніт	F <sub>4</sub>
Ліптиніт (екзиніт)	L	Спориніт	L <sub>1</sub>
		Кутиніт	L <sub>2</sub>
		Резиніт	L <sub>3</sub>
Альгініт	Alg	Кальгініт	Alg <sub>1</sub>
		Тельгініт	Alg <sub>2</sub>
Мікстиніт	M	Мікстиніт	M
Мінеральні домішки	MI	Глиниста речовина	MI <sub>1</sub>
		Сульфіді заліза	MI <sub>2</sub>
		Карбонати	MI <sub>3</sub>
		Кварц	MI <sub>4</sub>
		Інші мінеральні домішки	MI <sub>5</sub>

Кожна з трьох груп мацералів характеризується до деякої міри хімічним складом. Якщо порівняти ізометаморфні групи мацералів, то вітриніт буде містити відносно більше кисню, екзиніт – водню, а інертиніт – вуглецю. В ізометаморфних групах мацералів, де вітриніт містить, наприклад, 84% вуглецю, вміст водню розподіляється таким чином: в екзиніті 7%, у вітриніті – 5,5% і в інертиніті – 3,9%. Вихід летких речовин також найбільший в екзиніті і доходить в цьому типі вугілля до 66,7%, в порівнянні з 35,2% у вітриніті і 22,9% – в інертиніті. Із збільшенням ступеня метаморфізму мацералів змінюються їхні хімічні, фізичні і технологічні властивості.



Таблиця 2.9 – Зведені дані про мацерали кам'яного вугілля

Група мацералів	Мацерал	Субмацерал	Різновид мацералу
Вітриніт	Телініт	Телініт 1 Телініт 2	Кордаїтотелініт Фунготелініт Ксилотелініт Лепідофітотелініт Сігляріотелініт
	Колініт	Телоколініт Гелоколініт Десмоколініт Корпоколініт	
	Вітродетриніт		
Екзиніт (ліптиніт)	Спориніт		Теньюспориніт Крассиспориніт Мікроспориніт Макроспориніт (мегаспориніт)
	Кутиніт Резиніт Альгініт		Pita-альгініт Reinschia- альгініт
	Ліптодетриніт Субериніт		
Інертиніт	Фюзиніт Семифюзиніт	Пірофюзиніт Деградофюзиніт	
	Макриніт Інертодетриніт Мікриніт		Плектенхімініт
	Склеротиніт	Фунгосклеротиніт	Корпосклеротиніт Псевдокорпосклеротиніт

Вуглепетрографи і вуглехіміки виявили існування виразного взаємозв'язку між відбивною здатністю мацералу і виходом з нього вуглецю або легкої речовини. Це означає, що можна точно визначити ступінь метаморфізму вугілля, визначивши в аншліфі його відбивну здатність. При збільшенні ступеня метаморфізму окремі мацерали все менше і менше розрізняються за відбивною здатністю, внаслідок чого стає все важче диференціювати їх під мікроскопом. При вивченні аншліфа антрациту застосовуються спеціальні методи для диференціювання окремих мацералів.

Мацерали однієї і тієї ж групи розрізняються швидше за морфологією і структурою, ніж за відбивною здатністю. Іншими словами, між мацералами, які належать до однієї групи, існує лише незначна різниця у виході легких речовин, елементарному складі і технологічних властивостях. Якщо деякі форми або структури мацералів можна впевнено віднести до певного рослинного органу або рослинної тканини, наприклад, до деревної або паренхімної тканини, як у випадку з телінітом, то використовують термін «різновид мацералу» (наприклад, ксилотелініт або паренхімотелініт). І навпаки, якщо відмінності в походженні мацералів визначаються їх формою або структурою (наприклад, у фюзиніту комірчаста структура, що добре збереглася, перейшла від

деревного вугілля, а комірчаста структура, що погано збереглася, утворилася з деревини, що розклаталася), вони класифікуються як «типи мацералів» (пірофюзиніт, оксифюзиніт тощо).

Додаткові методи дослідження, такі, як люмінесцентна мікроскопія або травлення (кислотою) полірованих поверхонь, допомагають виявити невиразну при звичайних методах внутрішню будову мацералів та їх хімічні й фізичні властивості. Форми і структури, невиразні при звичайних мікроскопічних дослідженнях аншліфів, стають видимими при використанні методу масляної імерсії.

### Група вітриніту

**Характеристика мацералів.** Вітриніт є найбільш поширеною і тому найважливішою групою мацералів в кам'яному гумітовому вугіллі.

Як показано в табл. 2.9, у групі вітриніту виділяють три мацерали: **телініт, колініт і вітродетриніт**. Вітриніт можна класифікувати також на підставі відбивної здатності. Вітриніт, що зустрічається у вигляді товстих шарів і має нормальну відбивну здатність, яка характеризує ступінь метаморфізму вугілля, названий "вітриніт А" або "телоколініт". Вітриніт, що зустрічається в тому ж пласті в шарах клариту, дуноклариту і клародуриту, характеризується слабшою відбивною здатністю і дещо вищим вмістом водню, ніж нормальний вітриніт. Він називається «вітриніт В» і відповідає десмоколініту. Існує і третій тип вітриніту, який називається «вітриніт С». Він має дещо вищу відбивну здатність і менший вміст водню, ніж вітриніт А. Вказані три ступені відбивної здатності вітриніту можна знайти в кам'яному вугіллі низького ступеня метаморфізму, використовуючи масляну, а ще краще йодисто-метиленову імерсію. Відмінності у відбивній здатності вітриніту зумовлені різним вихідним рослинним матеріалом, а також різним ступенем збереження рослинної речовини.

**Телініт.** Іноді у вітриніті, особливо у вугіллі низького ступеня метаморфізму, під мікроскопом можна спостерігати комірчасту або стільникову структуру, успадковану від вихідного рослинного матеріалу. Стінки комірок називаються «телінітом» (від слова «*tela*» – тканина). Часто порожні комірки наповнені колінітом, рідше резинітом, мікринітом або глиною. У більшості випадків важко розрізняти телініт і колініт, і тому при аналізах мацералу обидва вони реєструються як вітриніт. Чистий телініт зустрічається рідко.

Вітриніт і, зокрема, телініт звичайно утворюються із стовбурів, гілок, пеньків, коріння і листя дерев. У вугіллі кам'яновугільного періоду вихідним матеріалом служили плаунові (лепідофіти), папоротевидні насінні (птеридосперми) і папороті (ферни). Таким чином, якщо тип тканини легко розпізнається, можна використати додаткові розрізнявальні терміни, наприклад, лепідофітовітриніт, кордаїтовітриніт. Якщо хочуть підкреслити характер мацералу, використовують такі терміни, як лепідофітотелініт, сігіляріотелініт, кордаїтотелініт, фунготелініт. Такі телініти називаються «різновидами мацералу». Структурний вітриніт утворюється з частини кори, а не з деревини лепідофітів.

**Колініт.** Термін «колініт» походить від грецького слова «*kolla*», що значить «клей». Колініт є безструктурним компонентом вітриніту. В структурному вітриніті комірки (чарунки) часто заповнені колінітом, а стінки їх складаються з телініту. У вугіллі

не зустрічаються вітренові шари, що складаються з чистого, справжнього колініту. Якщо в шарах вітриніту структура не виявляється ні в збуджено-відображеному, ні в прохідному світлі, то у багатьох випадках це пояснюється не відсутністю комірчастої структури, а тим, що вона замаскована в результаті заповнення комірок колоїдним гумусним гелем, відкладеним з гумусних розчинів. В такому разі немає щонайменшої відмінності ні в кольорі, ні в показнику заломлення між вітринізованими стінками комірок і колінітом, який заповнює комірки, тому первинна комірчаста структура не простежується. Проте в більшості випадків цю структуру можна спостерігати, застосовуючи йодисто-метиленову імерсію, травлення (наприклад, хромовою кислотою або перманганатом калію, розчиненим в сірчаній кислоті) або ж радіоактивне опромінення.

Насправді колініт не зовсім безструктурний. Іноді в ньому виявляється зерниста будова, яку можна розрізнити під електронним мікроскопом, а іноді в колініті спостерігаються «плаваючі» фрагменти – тканини, волокна і лусочки.

**Корпоколініт.** Корпоколінітом називають масивні гомогенні тіла в основному округлої або овальної форми, які зустрічаються в кам'яному вугіллі ізольовано, або у вигляді заповнювача клітин. Їхній розмір відповідає розмірам рослинних клітин. В карбоновому вугіллі зустрічаються дуже великі утворення корпоколініту (до 300 мкм в поперечнику).

**Вітродетриніт.** Як і інші мацерали, вітриніт може зустрічатися у вигляді детри-ту. Ці утворення представлені в основному фрагментами рослин або частинками гумусного торфу, які руйнувалися на дуже ранній стадії. Зрідка – це уламки вітриніту, роздробленого в результаті тиску, які мають такий же вигляд, що і включення в колініті.

Роздроблені уламки вітринітового характеру дуже часто зустрічаються в кам'яному вугіллі. Вони утворюють десмоколінітову основну масу клариту і тримацелариту. Як правило, при дослідженні в нормальному відображеному світлі з використанням масляної імерсії ці уламки не можна відрізнити один від одного. В цьому випадку їх об'єднують під назвою «десмоколініт». Тільки йодисто-метиленова імерсія дозволяє чітко розрізнити їх у вугіллі з високим виходом летких речовин. У відображеному світлі з використанням масляної імерсії частинки вітродетриніту можна побачити лише тоді, коли вони оточені компонентами, що мають іншу відбивну здатність (наприклад, глинистими мінералами у вуглистому сланці або інертинітом в дуриті). Вітродетриніт – рідкісний мацерал.

#### **Фізичні властивості вітриніту**

У формі вітренових шарів вітриніт має східчастий раковистий злам; іноді зустрічається борозенчастий раковистий злам. Поверхня на зламі склуквата або із смолянистим блиском. В антрациті може виявлятися металічний блиск.

Під мікроскопом у вітриніті спостерігаються тріщини відокремлення, зумовлені частіше зменшенням об'єму, частіше порушеннями тектонічного характеру. В першому випадку говорять про тріщини стиснення. В дуже вологому щільному лігніті мікроскопічні тріщини стиснення, що виникають при втраті води, можуть досягати значних розмірів. Під впливом тектонічного тиску вітриніт також може стати дуже тріщинуватим.

**Густина вітриніту.** Залежно від ступеня метаморфізму, густина вітриніту змінюється приблизно від 1,3 до 2,0 г/см<sup>3</sup> (рис. 2.1).

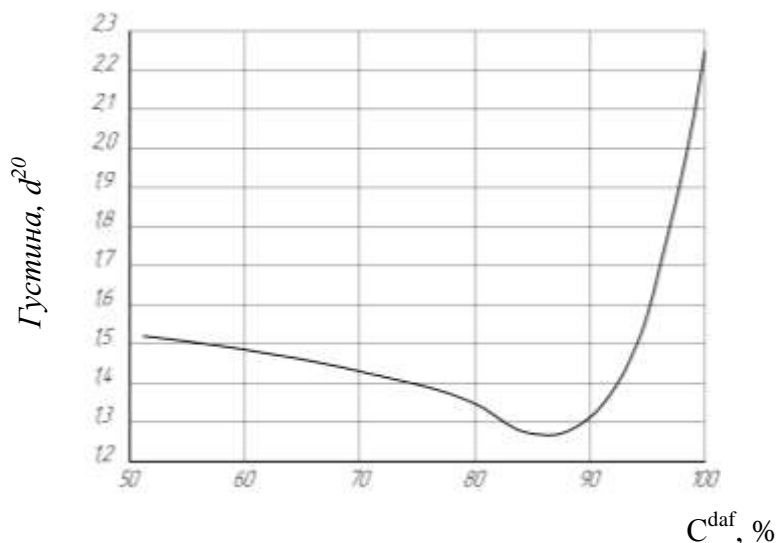


Рис. 2.1. – Густина вітриніту ( $d$ ) як функція ступеня метаморфізму

**Відбивна здатність вітриніту.** В порівнянні з іншими групами мацералів, вітриніт наділений середньою відбивною здатністю. Найнижчі значення відбивної здатності спостерігаються у вугіллі з високим виходом летких речовин; вона збільшується у міру збільшення ступеня метаморфізму. В більшості випадків відбивна здатність телініту вища, ніж у колініту, але може бути і навпаки – в тому випадку, якщо оболонки клітин спочатку містили велику кількість целюлози. Коли відбивна здатність вітриніту визначається в поляризованому світлі і поляризатор встановлений під кутом  $45^\circ$  до відбитого променя, в шарах вітриніту, при обертанні оглядового столика мікроскопа на  $360^\circ$ , фіксується чотири характерні положення. Ці чотири положення через кожні  $90^\circ$  по черзі фіксують максимум і мінімум відбивної здатності. При схрещенні з'являється чотири фази затемнення і прояснення. Вітриніт наділений подвійним віддзеркаленням. Цю анізотропію відбивної здатності до певної міри можна спостерігати навіть у вітриніту вугілля з високим виходом летких речовин; але із збільшенням ступеня метаморфізму і особливо у вітриніті вугілля з виходом летких речовин менше 20% (середнє значення відбивної здатності 1,64%) подвійне відбиття виявляється особливо виразно. Це явище пояснюється типом подвійного променезаломлення, який можна назвати «анізотропією, спричиненою тиском», і який принципово відрізняється від типу подвійного променезаломлення в целюлозі. Описуване явище викликане тиском перекриваючих порід, що приводить до орієнтування гумусних комплексів, і, як правило, набагато помітніше виявляється у вітриніті більш високого ступеня метаморфізму. Навіть вітриніт в твердому бурому вугіллі має подібну анізотропію, викликану тиском, хоча її можна спостерігати тільки в прохідному світлі. Проте ступінь анізотропії не є мірою ступеня метаморфізму, оскільки вона не завжди збільшується при хімічній вуглефікації.

**Мікротвердість вітриніту.** Дані про різницю в абразивній твердості мацералів вуглепетрограф звичайно одержує при вивченні аншліфів. Чим твердіші або міцніші мацерали, тим важче вони поліруються; при цьому виявляються відмінності в рельєфі, які при бажанні можна помітно інтенсифікувати методом полірування. Найбільш сут-

теві відмінності в рельєфі спостерігаються у вугіллі низького ступеня метаморфізму, а у міру збільшення ступеня метаморфізму вони стираються. Іноді колініт виявляє більш низьку абразивну твердість, ніж телініт.

У порівнянні з екзінитом вітриніт характеризується високим ступенем крихкості. При тиску він легко тріскається і розколюється з утворенням прямокутних призм або кубиків великого розміру, а також дуже дрібних уламків, що накопичуються у вигляді тонкої фракції пилу. Опір стисненню вітриніту також залежить від ступеня метаморфізму. Цей опір зменшується від стадії кам'яного вугілля з високим виходом летких речовин до стадії кам'яного вугілля з середнім виходом летких речовин, але при ще більшому підвищенні ступеня метаморфізму опір знову зростає.

**Пористість, мікроструктура і рентгеноструктура вітриніту.** Пористість вітриніту визначається за допомогою ізотерм адсорбції. Вона змінюється залежно від ступеня метаморфізму від 0,05 см<sup>3</sup>/г для вітриніту із вмістом вуглецю 71% до 0,03 см<sup>3</sup>/г для вітриніту із вмістом вуглецю 94%, при цьому мінімальне значення пористості, рівне 0,025 см<sup>3</sup>/г, спостерігається у вітриніту із вмістом вуглецю близько 89%.

Неодноразово робилися спроби встановити структуру вугілля за допомогою рентгеноскопічних методів. Широкі дифракційні кільця вказують на те, що впорядкованість розташування атомів надзвичайно низька. Проте на дуже обмежених ділянках, які, образно кажучи, приурочені до «пластинок ароматизму», впорядкованість атомів вища, ніж у рідин або склоподібної маси. Внаслідок цього при рентгеноскопічних дослідженнях можна отримати лише грубу характеристику мікроструктури вітриніту.

На підставі зменшення ширини дифракційних кілець можна зробити висновок, що із збільшенням ступеня метаморфізму зростає орієнтованість пластинок ароматизму вітриніту. Внутрішню будову вітриніту можна встановити при пологому розсіюванні рентгенівського проміння. Цим методом фіксуються навіть найдрібніші пори, що недоступні адсорбційному аналізу.

#### **Хімічні властивості вітриніту**

Вітриніт складається з різних гуматів, утворених ядрами ароматизму, що по периферії оточені аліфатичними групами.

Із збільшенням ступеня метаморфізму периферійні групи (ОН, СООН, СН<sub>3</sub>) втрачаються, а ядра ароматизму стають крупнішими. Властивості гумінів вітриніту залежать, окрім інших чинників, від вихідного матеріалу – тобто від того, утворені вони переважно з лігніну чи (і) целюлози. Елементний склад вітриніту різного ступеня метаморфізму наведений в табл. 2.10.

**Таблиця 2.10 – Хімічний склад вітринітів з вугілля різного ступеня метаморфізму – від кам'яного до антрациту (%)**

№	С	Н	О	N	S	Н/С	О/С	Вихід летких речовин
1	81,5	5,15	11,7	1,25	0,4	0,753	0,108	39
2	85,0	5,4	8,0	1,2	0,4	0,757	0,071	34
3	87,0	5,35	5,9	1,25	0,5	0,732	0,051	30
4	89,0	5,1	4,0	1,3	0,6	0,683	0,034	26
5	90,0	4,94	3,2	1,35	0,5	0,655	0,027	23
6	91,2	4,55	2,6	1,15	0,5	0,594	0,021	8

Номери від 1 до 6 в цій таблиці показують ступінь збільшення метаморфізму вітриніту, про що свідчать збільшення вмісту вуглецю і зменшення виходу летких речовин. Вміст кисню поступово зменшується із збільшенням ступеня метаморфізму, а вміст водню залишається приблизно одним і тим же, і лише починаючи з кам'яновугільної стадії метаморфізму вугілля з середнім виходом летких речовин він дещо зменшується. Зменшуються також і атомні співвідношення Н/С і О/С.

**Група екзиніту (ліптиніту)** включає наступні мацерали: спориніт, кутиніт, субериніт, резиніт, альгініт і ліптодетриніт. Ці мацерали складаються із спорину, кутину, суберину, резиніту, воску, жирів і масел рослинного походження. Раніше мацерали групи екзиніту об'єднувалися терміном «первинні бітуми», яке є петрографічним поняттям, на відміну від хімічного терміну «бітум».

У вугіллі низького ступеня метаморфізму екзиніт відрізняється від вітриніту більш високим вмістом водню; при карбонізації таке вугілля дає великий вихід смоли і газу. В цьому вугіллі (як правило, з виходом летких речовин у вітриніті понад 30%) екзиніт в основному зберігає свій склад. Але при переході від стадії вугілля з високим виходом летких речовин до стадії вугілля з середнім виходом летких речовин (наприклад, 28%) воно зазнає відносно швидкої зміни, відомої як «стрибок вуглефікації».

**Спориніт.** Термін «спориніт» використовується на позначення оболонки спор і пилку в лігніті і кам'яному вугіллі. В палеозойському вугіллі спориніт іноді зустрічається у великій кількості і складає тоді основний компонент екзиніту. Таким чином, спориніт, безперечно, є найбільш важливим мацералом групи екзиніту, принаймні в кам'яному вугіллі північної півкулі.

В аншлифах вугілля низького ступеня метаморфізму спориніт виглядає темнішим, а в прозорих шліфах світлішим, ніж вітриніт. У вугіллі особливо низького ступеню метаморфізму колір спориніту від золотисто-жовтого до золотисто-коричневого. Зі збільшенням ступеня метаморфізму він стає темнішим і змінюється до темно-сірого. Після стрибка вуглефікації (при виході летких речовин у вітриніті близько 28%) сіре забарвлення поступово блідне, і при виході летких речовин близько 22% вже не існує ніякої різниці між сірим споринітом і сірим вітринітом. В масляній імерсії спориніт торфу і м'якого бурого вугілля забарвлені в темний голубувато-сірий колір. В антрациті спориніт можна побачити при схрещених ніколях, при травленні, а також при  $\alpha$ -опроміненні.

У відбитому світлі, при використуванні йодисто-метиленової імерсії, спориніт торфу, лігніту і кам'яного вугілля низького ступеня метаморфізму має буро-сірий колір. Із збільшенням ступеня метаморфізму бурий колір змінюється до темно-сірого, а ближче до стрибка вуглефікації він відповідає кольору вітриніту.

При дослідженні бурого вугілля у відбитому світлі з нормальною освітленістю поля часто буває неможливо ясно відрізнити спориніт від гумодетриніту. Для визначення мацералів екзиніту в бурому вугіллі можна застосовувати флуоресцентне освітлення (голубе або ультрафіолетове опромінювання). Флуоресцентне освітлення успішно використовується також при визначенні екзиніту в кам'яному вугіллі низького ступеня метаморфізму.

В прозорих шліфах спориніт бітумінозного вугілля низького ступеня метамор-

фізму має золотисто-жовтий колір. Із збільшенням ступеня метаморфізму вугілля він стає червонуватим і на стадії кам'яного вугілля з середнім виходом летких речовин має такий же червоний колір, як і вітриніт.

У вугіллі низького ступеня метаморфізму відбивна здатність спориніту набагато менша, ніж вітриніту.

Спориніт є найлегшим компонентом вугілля. Його густина збільшується із збільшенням ступеня метаморфізму, і в кам'яному вугіллі вона коливається в межах від 1,18 до 1,28 г/см<sup>3</sup>.

Важливою фізичною властивістю спориніту є його міцність, що контрастує з крихкістю вітриніту. Міцність виразно виявляється на мікрофотографіях. Такі фотодокументи доводять, що екзина міоспор міцніша, ніж вмісний вітриніт. Її зв'язувальну дію в багатому на спори шарі дуриту можна порівняти із залізною арматурою, що зміцнює залізобетон.

**Кутиніт.** Кутин є речовиною, схожою на спорин, але не ідентичний йому, і утворює зовнішній шар листя, або кутикулу. Кутикула зустрічається не тільки на листі і хвої, але також на стеблах і тонких стовбурах, і відсутня на деяких рослинах, що ростуть під водою. Кутин може, крім того, міститися в насінні рослин. Міцні шари кутину називаються «кутиніт». В палеозойському кам'яному вугіллі кутиніт присутній в менших кількостях, ніж спориніт. Кращим способом дослідження викопної кутикули при вивченні викопних спор є вивчення існуючих сучасних її форм.

На рис. 2.2 показаний схематичний розріз листка. Середня частина називається «мезофіл». Він складається із стовбчастої і губчастої паренхіми.

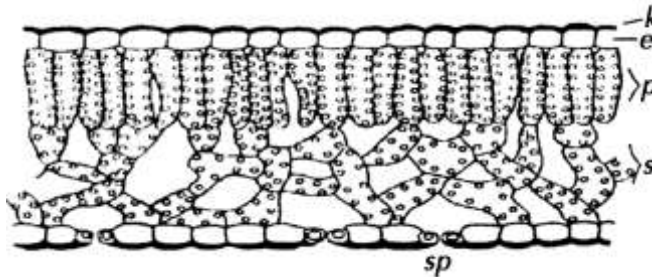


Рис. 2.2. – Схематичний поперечний розріз листка:

*p* – стовбчаста паренхіма; *s* – губчаста паренхіма; *e* – епідерміс; *k* – кутикула; *sp* – устя

З обох боків тканина листка вкрита шкіркою, що складається з клітинного шару (епідермісу). Проте тканина не була б достатньо міцною щодо механічної і фізичної дії і втрачала б дуже багато води при випаровуванні, якби вона не була захищена дуже міцним шаром, яким і є кутикула. В порівнянні з шарами з целюлозних клітин, кутиніт до руйнування витримує в 8-10 разів більше навантаження; стійкість кутину до хімічних реакцій вища, ніж у суберину; до того ж він теплостійкий. Бактерії і нижчі гриби не живляться кутином і суберином. Кутикула відокремлена від оболонок клітин епідермісу. Вона є прозорою, як скло. Шкірка кутину не наділена клітинною будовою, але прилягає настільки щільно зовні до клітин епідермісу, що на ній відбитий його структурний візерунок. Кутикула на верхній поверхні листка звичайно товща, ніж на нижній. Таке ж явище спостерігається і у викопної кутикули. Під кутикулою часто розта-

шовуються кутинізовані шари, що складаються з клітин з оболонками. Вони утворені кутином, затиснутим між целюлозою і іншими вуглеводами, з яких складаються оболонки клітин. Такі проміжні шари називаються «кутикулярними шарами».

Фізичні властивості кутиніту майже аналогічні фізичним властивостям спориніту. Те, що можна сказати про колір і відбивну здатність спориніту, справедливо також і для кутиніту; є лише невеликі відмінності. Кутиніт звичайно дещо блідіший, ніж пов'язаний з ним спориніт. В ході процесу вуглефікації кутикула зникає раніше, ніж зникають спори (на стадії кам'яного вугілля з середнім виходом летких речовин). В антрациті кутикула світліша, ніж вітриніт. Міцність кутиніту майже така ж, як міцність спориніту.

Товста кутикула, яка створює рельєф на полірованих поверхнях, особливо міцна.

В прохідному світлі кутиніт бурого вугілля виявляє слабе двозаломлення. Колір інтерференції – першого порядку, блідо-сірий. На обмежених ділянках спостерігається пряме згасання. При похилому положенні на кутикулі спостерігається хвильове згасання. Кутиніт наділений плеохроїзмом.

Основною речовиною в кутиніті є кутин, тісно пов'язаний з суберином. Обидві речовини – це складні гліцеринові етери жирних кислот.

Суберин містить фелонову кислоту, а для кутину, як вважають, характерна її відсутність. Хімічний склад кутину майже аналогічний складу спорину. Характерною його особливістю є високий вміст водню, який перевищує 50 ат.% аж до стрибка вуглефікації. Вихід летких речовин рівний приблизно 80% ( $V^{daf}$ ), вміст вуглецю складає 70,6-76,4%, водню – 7,6-11,8% і кисню – 11,8-21,7%.

Розчинність кутиніту в суміші бензолу із спиртом дуже невелика або нульова. Використовуючи хлороформ і спирт, з кутиніту можна вилучати невелику кількість воску.

Викопна кутикула і кутинізовані стінки клітин реагують на церотинову кислоту майже так само, як сучасна кутикула. Це доводить, що речовина дуже добре збереглася в м'якому бурому вугіллі, твердому бурому вугіллі і кам'яному вугіллі низького ступеня метаморфізму, що підтверджується також мікроскопічними дослідженнями.

Кутинові і хітинові речовини практично можуть зберігатися протягом необмеженого періоду часу. В окремих кутинових шарах деякі хімічні реакції йдуть так само, як в сучасному кутині. Наприклад, концентрований гідроксид калію забарвлює кутикулу в інтенсивно-жовтий колір. Під впливом концентрованої сірчаної кислоти колір кутину змінюється до червоно-коричневого. Інші барвники, такі, як судан III, сафранін, еритрозин, ціанін, викликають той же ефект при дії на викопну кутикулу, що й на сучасну. Це говорить про те, що хімічні властивості кутину у вугіллі з низьким ступенем метаморфізму практично залишаються такими, якими вони були за життя первинних рослин.

**Резиніт.** Всі натуральні смоли є продуктами обміну речовин, що відбувається в рослинах. Їхні хімічні і фізичні властивості дуже різні. Добре відомі смоли хвойних дерев. Резиніт вугілля утворюється не тільки із смоли рослин, але включає також деякі інші виділення, такі, як ефірні масла, що утворюються в листі, які перетворилися на смолу і мають форму невеликих округлих тіл. Їх можна назвати «масляним резинітом». Відомо, що хвоя ялицевих повністю пронизана каналцями, заповненими смолою, тоді як в багатьох листках знайдені крапельки масла.



**Морфологія резиніту в аншліфах і прозорих шліфах.** У вугіллі резиніт в основному відіграє роль заповнювача клітин, але може також зустрічатися у вигляді шарів або в тонкодисперсному стані. У вертикальному перетині тіла резиніту звичайно являють собою невеликі сферичні, овальні або конусоподібні утворення або стрижні. В палеозойському кам'яному вугіллі конусоподібні форми перетинів смоляних тіл зустрічаються відносно часто. В аншліфах вони виглядають темнішими, ніж спориніт і кутиніт.

Відбивна здатність резиніту у вугіллі низького ступеня метаморфізму змінюється в широких межах, але вона завжди нижче відбивної здатності відповідного вітриніту. Відбивна здатність резиніту в масляній імерсії в бурому вугіллі коливається від 0,13 до 0,20 (при 547 нм).

У прохідному світлі він виглядає гумою біло-жовтого, лимонно-жовтого, жовтуватого-червоного кольору. В аншліфах при використанні масляної імерсії він має колір темно-сірий до сірого, а в бурому вугіллі резиніт іноді дуже темний. Зрідка він виявляє рубіново-червоне внутрішнє віддзеркалення. Резиніт у вугіллі низького ступеня метаморфізму сильно флуоресціює від синьо-зеленого до блідо-оранжевого кольору. Із збільшенням ступеня метаморфізму зелений колір переходить в жовтий і, нарешті в оранжевий. В бурому вугіллі нижнього карбону підмосковного басейну зустрічається резиніт, який флуоресціює блідо-оранжевим кольором. Окиснені червоні частини флуоресціюють дещо слабше. Коефіцієнт заломлення резиніту в бурому вугіллі коливається в межах від 1,53 до 1,60.

Як і у інших мацералів групи екзиніту, коефіцієнт заломлення і відбивна здатність резиніту збільшуються із збільшенням ступеня метаморфізму. Густина його при 20°C змінюється від 1,0 до 1,2 г/см<sup>3</sup>, але останнє значення досягається лише у виняткових випадках. Звичайно резиніт не виявляє рельєфу на полірованих поверхнях, що свідчить про те, що його абразивна твердість майже така ж, як і у вітриніту. Мікроскопічно резиніти, що утворилися із смоли і воску, можна розрізнити за формою, та і то лише у виняткових випадках.

Вміст вуглецю в резиніті коливається від 77 до 85%, водню – від 8,8 до 11,0%, кисню – від 2,7 до 13,0%. Ці дані свідчать про те, що практично резиніт збагатився воднем – в резиніті міститься більше водню, ніж в спориніті, при одному і тому ж вмісті вуглецю. Більша частина резиніту бурого вугілля може розчинятися при екстракції в суміші бензолу із спиртом, тоді як екстракція із спориніту, кутиніту і субериніту дуже незначна або нульова. Кількість і характер витяжки залежить від ступеня метаморфізму, характеру розчинника і умов витягання. Екстрагування зростає із збільшенням температури. Резиніт, що утворився з викопної смоли, дає у витяжці смолу, тоді як витяжка зі всього бурого вугілля, «сирого бітуму», складається з воску і смоли. Віск (цериніт) утворюється в основному з кутиніту і воску покритонасінних рослин.

Теплота згоряння резиніту бурого вугілля 39,0 МДж/кг.

Смола і віск витягуються з бурого вугілля в промислових масштабах за технологією, відомою під назвою "Монтанвоск" ("Montan Wax").

Будучи ненасиченою сполукою, резиніт здатний поглинати кисень, і при збільшенні ступеня окиснення він стає менш плавким при нагріванні, менш розчинним і важче піддається дії барвників.

Відбивна здатність резиніту збільшується із збільшенням ступеня метаморфізму. Хімічні зміни, викликані прогресуючою вуглефікацією, майже аналогічні змінам, що зустрічаються в інших мацералах групи екзиніту.

**Альгінит.** Альгінит є мацералом, який зустрічається тільки в специфічному вугіллі. Він не знайдений в нормальному гумусовому вугіллі.

Від інших мацералів групи екзиніту його можна легко відрізнити за високим вмістом водню і темним забарвленням в аншліфах у масляній імерсії. Таким чином, неможливо сплутати альгінит і спориніт, який виглядає безумовно блідішим. Альгінит утворюється з певних типів водоростей, які вперше були ідентифіковані і детально описані при вивченні прозорих шліфів. Фактично досить легко приготувати прозорі шліфи із зразків вугілля, що містять водорості (богхедів). В тонких шліфах водорості прозорі і виглядають яскравими.

У вугіллі низького ступеня метаморфізму альгінит виявляє мінімальну відбивну здатність і максимальну флуоресценцію в порівнянні зі всіма іншими мацералами. В аншліфах він чорний до темно-сірого, а в прозорих шліфах – білий до жовтого. Значна абразивна твердість альгініту обумовлює наявність в нього в аншліфах позитивного рельєфу. Альгінит має низьку густину. В хімічному відношенні він характеризується високим вмістом водню.

**Ліптодетриніт** – це збірний термін, що характеризує ліптиніт (аналогічний екзиніту), представлений різними формами. Він має низьку відбивну здатність. Флуоресценція, тонкий детритовий склад не дозволяють з певністю віднести цей інгредієнт до якого-небудь іншого мацералу групи екзиніту. Ліптодетриніт може складатися з фрагментів або зруйнованих залишків спор, кутикул, смоляних тіл або водоростей. Ніяких детальних досліджень щодо розповсюдження, а також фізичних і хімічних властивостей ліптодетриніту в кам'яному вугіллі не проводилося. Третинне м'яке буре вугілля, особливо "блискучі" літотиби, містить велику кількість ліптодетриніту. Кеннель карбону також багатий на ліптодетриніт. Можливо, ліптодетриніт є характерним для вугілля, утворення якого пов'язане з підводними умовами.

При дослідженні вугілля низького ступеня метаморфізму, особливо бурого вугілля, у відбитому світлі з використанням масляної імерсії часто важко відрізнити ліптодетриніт від глинистих частинок. Ще важче відрізнити його від крупних пор в м'якому бурому вугіллі, але при опромінюванні голубим світлом ліптиніт стає ясно видимим завдяки флуоресценції. Найкращим методом для його вивчення є флуоресцентний мікроскоп з великим збільшенням (приблизно  $\times 500$ ).

Оптичні і хімічні властивості ліптодетриніту істотно змінюються залежно від його походження. Характерними особливостями є низька відбивна здатність, сильна флуоресценція і висока абразивна твердість, яка звичайно вища, ніж у вітриніту. Подібно до всіх мацералів групи екзиніту, ліптодетриніт відрізняється відносно високим вмістом водню і високим виходом летких речовин.

Поведінка мацералів групи екзиніту в ході процесу вуглефікації показана на прикладі спориніту. Серед інших мацералів мацерали групи екзиніту піддаються найбільш істотним змінам, тоді як мацерали групи інертиніту змінюються несуттєво (в них збільшується відбивна здатність). У вугіллі з виходом летких речовин більше 35% чітко розрізняються спори і кутикули темного кольору. В той же час мегаспори все ще

зберігають золотисто-жовте або червонувато-коричневе забарвлення завдяки внутрішньому віддзеркаленню. В газовому вугіллі, яке має вихід летких речовин від 28 до 35%, темне забарвлення стає вже дещо блідішим. На межі між газовим і жирним вугіллям (з виходом летких речовин близько 28%) відбувається різка зміна. Тут спориніт стає помітно блідішим у відносно вузькому діапазоні ступеня метаморфізму (стрибок вуглефікації), що добре видно на прикладі блідого кольору міоспор з пласта жирного вугілля Рурського вугільного басейну. Спориніт, очевидно, змінився в результаті значної втрати летких речовин, особливо водню, що підтверджується збільшенням його відбитної здатності. У вугіллі ще більш високого ступеня метаморфізму і напівантрациті спори і кутикули вже не розрізняються, тому за ними не можна виділити вітриніт. Навпаки, в антрациті ще можна визначити сліди спориніту, використовуючи схрещені ніколи. Навіть в антрациті високого ступеня метаморфізму екзиніт повністю ще не зникає і його можна знайти при протравленні. Все це свідчить про те, що мацерали з хімічної точки зору ще не стали повністю ідентичними.

### Група інертиніту

В петрографії вугілля слово "*інерт*" застосовується як префікс до назви компонентів вугілля з порівняно низькою реакційною здатністю. Наприклад, мацерали групи вітриніту і екзиніту вугілля, що коксується, розм'якшуються в процесі карбонізування, тоді як розм'якшеність мацералів групи інертиніту дуже слабка або нульова. Тільки мікриніт не інертний. Від інших інертинітів він відрізняється своїм походженням. Проте він традиційно зараховується до мацералів групи інертиніту і тому буде розглянутий разом з ними. Зупинимося докладніше на мацералах групи інертиніту і їх мацеральних типах.

Характерною оптичною властивістю мацералів групи інертиніту є висока відбивна здатність.

**Фюзиніт.** З усіх компонентів вугілля мацерал фюзиніт має найвищий вміст вуглецю. Він часто утворюється з деревного вугілля. Фюзиніт є компонентом вугілля, який першим був визначений під мікроскопом у вигляді шарів фюзену. На підставі генезису були виявлені відмінності між двома типами фюзиніту, а саме *пірофюзинітом* і *деградофюзинітом*. Обидва типи знайдені як у торфі, так і в бурому вугіллі. Фюзиніт найбільш часто зустрічається в кам'яному вугіллі. Комірчаста структура і жовтуватий колір пірофюзиніту дозволяють відрізнити його від білого, з комірчастою структурою деградофюзиніту, в якому ця структура гірше збереглася. Слабкий жовтавий відтінок пірофюзинітів зумовлений дуже високим вмістом вуглецю.

В аншліфах *пірофюзиніт* виявляє високий рельєф, на відміну від низького, а іноді дуже низького рельєфу деградофюзиніту. Структури рослинної тканини в пірофюзиніті належать до числа найкраще збережених клітинних структур, знайдених у вугіллі. Іноді навіть можна виразно бачити внутрішньоклітинний простір і зрідка – східчасті трахеї. Клітини як правило порожні, але в деяких випадках заповнені мінералами, зокрема піритом. Якщо клітини порожні, то структура іноді схожа на перфоровану тканину, і деякі автори називають її «*ситовою*» структурою.

У багатьох випадках стінки порожніх клітин руйнувалися і вдавлювалися одна в одну, утворюючи в результаті «*дугову*» або «*зірчасту*» структуру. Дрібнозернисті зір-

часті структури і велика різноманітність інших структур фюзиніту зустрічаються в пласті вугілля родовища сажі Цвіккау в Саксонії. Якщо стінки клітин були пластично zdeформовані перед фюзенізацією, то в результаті утворювалися скручені структури фюзиніту. Окремі фрагменти стінок клітин мають форму загострених, гострокутних, голкоподібних уламків, які можуть бути названі «фюзинітові голки». Нині вони класифікуються як інертодетриніт.

Твердість фюзиніту іноді підтверджується спостереженнями під мікроскопом, де видно, як жорсткі і загострені уламки фюзиніту настільки вдавлюються в пластичний семифюзиніт, що деформують його. Комірчаста структура пірофюзиніту зумовлена переважно деревною тканиною. У фюзиніті третинного і мезозойського вугілля можна також розрізнити річні кільця за чергуванням раніше утворених деревних клітин з широкими порожнинами і пізніше утворених клітин з вузькими порожнинами. У фюзиніті можна ще побачити склеренхіму з деревини папоротей і щільні фюзенізовані клітини з вузькими порожнинами, а також східчасті трахеї. На площинах напластовано зустрічаються дрібнокомірчасті фюзенізовані залишки листя папороті.

В торфі, бурому і кам'яному вугіллі містяться різні кількості фюзиніту. В цілому його частка незначна і не перевищує кількох відсотків. Як правило, в торфі і бурому вугіллі фюзиніту міститься набагато менше, ніж в кам'яному. Особливо багатий фюзинітом карбоновий пласт вугілля-сажі на родовищі Цвіккау в Саксонії. Пожежі на болотах можуть привести до утворення обширних шарів деревного вугілля (фузиту). В центральній частині Німеччини в бурому вугіллі були знайдені потужні шари фузиту в асоціації з дуже тонким шаром природного коксу.

*Деградофюзиніт* особливо поширений в кам'яному вугіллі карбону і пермі (гондванське вугілля) і рідше зустрічається в третинному вугіллі. Причому у вугіллі карбону його набагато більше, ніж пірофюзиніту. В більшості випадків деградофюзиніт зустрічається (або приурочений) в дуриті і клародуриті.

У відбитому світлі колір фюзиніту жовтувато-білий до білого, а в прохідному світлі він виглядає чорним. Фюзиніт має високу відбивну здатність. До недавнього часу вважали, що серед всіх мацералів в нього найвища відбивна здатність, проте дослідження показали, що це не зовсім так. Насправді вітриніт в перантрациті має найвищу відбивну здатність, а також найнижчий ступінь анізотропії. В перантрациті, який містить 97% вуглецю і 1,15% водню, максимальна відбивна здатність в масляній імерсії – 7,30%, тоді як відповідний фюзиніт має відбивну здатність тільки 5,20%. Фюзиніт наділений високою абразивною твердістю і високою мікротвердістю. Таким чином, в аншліфах фюзиніт виявляє високий рельєф. Густина фюзиніту приблизно 1,5 г/см<sup>3</sup>, що перевищує густину вітриніту і екзініту. З хімічної точки зору для фюзиніту характерний високий вміст вуглецю і низький – водню. Із збільшенням ступеня метаморфізму вихід летких речовин в ньому зменшується. Під час карбонізування фюзиніт не плавиться. В цілому фізичні і хімічні властивості фюзиніту свідчать лише про незначні зміни у міру збільшення ступеня метаморфізму.

**Семифюзиніт.** При дослідженні під мікроскопом у відбитому світлі великої частинки фюзиніту часто виявляється його високий рельєф, що зменшується в одному напрямі, і, нарешті, повністю зникає. В той же час колір частинки змінюється від білого до сірого. Ці явища свідчать про перехід від фюзиніту через семифюзиніт до теліні-

ту. Як правило, частинки, що розглядаються, зобов'язані своїм походженням лише частково обвугленим тканинам рослин. Ці проміжні стадії між фюзинітом і телінітом і називаються семифюзинітом. В семифюзиніті відбивна здатність завжди нижче, ніж у фюзиніті, а колір білий або світло-сірий. Абразивна твердість в нього нижча, ніж у фюзиніту, але вища, ніж у вітриніту. Комірчаста структура в семифюзиніту в основному гірше збереглася, ніж у фюзиніту.

На підставі морфології семифюзиніту можна зробити висновок, що він є перехідною стадією між фюзинітом і телінітом. Основна кількість семифюзиніту, приурочена до бітумінозного вугілля карбону, генетично належить до різновиду деградосемифюзиніту, який звичайно характеризується високим ступенем руйнування первинної комірчастої структури.

Фізичні і хімічні властивості семифюзиніту змінюються в широких межах і залежно від ступеня вуглефікації коливаються від характерних, з одного боку, для вітриніту, а з іншою – для фюзиніту. Це справедливо також і щодо відбивної здатності. У відбитому світлі семифюзиніт світло-сірий до білого, а в прохідному – коричневий до чорного. Багато семифюзинітів є анізотропними. Абразивна твердість вища, ніж у вітриніту. Густина семифюзинітів в бітумінозному вугіллі змінюється приблизно від 1,35 до 1,45 г/см<sup>3</sup>. Семифюзиніт багатший на вуглець і бідніший на водень, ніж вітриніт, але містить менше вуглецю і більше водню, ніж фюзиніт.

**Макриніт** – порівняно аморфна, незерниста основна маса з високою відбивною здатністю, яка не виявляє або практично не має структури. Окрім макриніту, який зустрічається у вигляді основної маси, знайдені також ізольовані частинки макриніту різного розміру, витягнуті або округлої форми.

Макриніт є досить рідкісним мацералом групи інертиніту. Термін "основна маса" застосований тому, що інші мацерали, такі, як спориніт, кутиніт і резиніт, містяться в ній і в певному значенні цементуються нею. Подібно колінітовій основній масі клариту, макринітова основна маса дуриту не має характерних форм. В дуриті спориніт, кутиніт і резиніт звичайно асоціюються з інертним детритом (інертодетринітом) або з семифюзинітом, але іноді зустрічаються дурит і клародурит, в аморфну основну масу яких, а саме в макриніт, включені мацерали групи екзиніту.

Макриніт має варіативну (змінну) відбивну здатність, яка відповідає відбивній здатності фюзиніту або семифюзиніту. У відбитому світлі макриніт має колір білий до блідо-сірого, в прохідному світлі – чорний до коричневого. Його абразивна твердість майже така ж, як у вітриніту.

**Інертодетриніт** складається з тонких частинок, з порівняно сильною відбивною здатністю, розміром звичайно менше 30 мкм. Загалом ці частинки є уламками або залишками фюзиніту, семифюзиніту, макриніту і склеротиніту. Внаслідок невеликого розміру, у більшості випадків їх неможливо з певністю віднести до якого-небудь мацералу групи інертиніту, тому вони об'єднані під загальним збірним терміном "інертодетриніт".

При описі фюзиніту вказувалося, що деякі фюзенізовані тканини руйнувалися під тиском перекриваючих порід або навіть ще до того, як попадали в пласт, внаслідок чого вони перетворювалися на масу окремих уламків. Це справедливо і для семифюзиніту зі змінною відбивною здатністю, а також для склеротиніту. Уламки фюзенізованої

клітинної тканини звичайно мають гострокутні форми. Для ідентифікації інертодетриніту необхідне принаймні 200-кратне збільшення.

При дослідженнях фюзенизованих частинок вони фіксуються як інертодетриніт тільки в тому випадку, якщо не мають комірчастої структури. Збереження навіть однієї клітини служить достатнім критерієм комірчастої структури. В інертодетриніт іноді включені фюзенизовані міоспори або уламки.

Інертодетриніт третинного м'якого або твердого бурого вугілля представлений уламками фюзиніту.

Частинки інертодетриніту мають надзвичайно різноманітне походження. Це можуть бути залишки стінок клітин фюзиніту або семифюзиніту, залишки речовин, що наповнюють клітини, залишки грибниці і частинки спор грибів, або склероцій, а також фюзенизовані мікроспори. В переважній більшості випадків неможливо точно визначити походження частинок через їх надзвичайно малий розмір.

Відбивна здатність частинок інертодетриніту може змінюватися в широких межах, але вона завжди вища, ніж відбивна здатність вітриніту. У відбитому світлі колір інертодетриніту білий до блідо-сірого, а в прохідному – чорний до темно-коричневого. Абразивна твердість в нього вища, ніж у вітриніту, але вона змінюється залежно від походження. Хімічні властивості інертодетриніту такі ж, як і інших мацералів групи інертиніту. Для них характерний високий вміст вуглецю і низький – водню.

**Мікриніт.** Серед мацералів групи інертиніту мікриніт займає особливе положення. Він характеризується округлою формою зерен і їх малим розміром, який звичайно не перевищує 1 мкм. Форми виділення: від грубозернистого з мінливою формою частинок інертодетриніту до аморфного макриніту, в якого відсутня зернистість. Мікриніт відрізняється, ймовірно, також хімічними властивостями, які детально ще не вивчені. В аншліфах сферичні блідо-сірі до білих зерна мікриніту не виявляють рельєфу, що свідчить про те, що вони не твердіші вітриніту або колініту, в яких вони звичайно знаходяться у вигляді включень. Мікриніт іноді зустрічається у вітриніті у вигляді речовини, що наповнює порожнини клітин, як це було неодноразово показано на фотографіях, але, крім того, він може складати і стінки клітин. Скупчення зерен мікриніту можуть утворювати мікроскопічно помітні шари мікриніту. Зрідка вони включають темні мінеральні зерна. Мікриніт часто зустрічається в тонкодисперсному вигляді в колініті.

Колір мікриніту у відбитому світлі блідо-сірий до білого, а в прохідному – чорний або темно-коричневий. Його відбивна здатність помітно вища, ніж у вітриніту. Абразивна твердість у мікриніту така ж, як і у вітриніту. Повні дослідження хімічних властивостей мікриніту ще не проведені, але він, безумовно, відрізняється від інших мацералів інертиніту. Мікриніт дає великий вихід летких речовин і реагує на збільшення температури і окиснення.

**Склеротиніт** – мікрокомпонент групи фюзиніту, який характеризується округлою і овальною формою з високим рельєфом. У відбитому світлі білий або жовтуватий. Включає скупчення грибів (плектенхіма).

**Склеротиніт у третинному вугіллі.** На противагу склеротиніту палеозойського кам'яного вугілля, склеротиніт третинного твердого бурого вугілля складається виключно із залишків грибів. Залишки грибів в третинному вугіллі майже завжди можуть

розпізнаватися за їх морфологією. Вони зустрічаються у формі трубчастих, комірчастих або некоірчастих ниток грибниці, які зрослися у вигляді утворень неправильної форми. Нитки грибниці можна розрізати як в поперечних, так і в подовжніх зрізах.

Вражаючою особливістю третинного вугілля є округлі, трикутні або прямокутні одноклітинні білі спори грибів, які мають "прикраси" у вигляді протуберанців або колоска. Іноді всередині сферичних спор грибів все ще можна розрізати нізку бліду тканину. Частина спор здавлені в еліптичні форми. Оболонки спор щільні і звичайно виявляють рельєф. Двоклітинні телейтоспори або "зимові" спори (зимує гриб на опалому листі у вигляді телейтоспор) можуть мати різні форми. Вимірювання показують, що спочатку ці спори були пластичними, потім вони сильно деформувалися під дією тиску. Часто також зустрічаються багатоклітинні телейтоспори. Відбивна здатність оболонок спор змінюється в широкому діапазоні, але звичайно має високі значення.

**Склеротиніт у вугіллі карбону.** Склеротиніт, який зустрічається у вигляді залишків грибів в третинному бурому вугіллі, легко розпізнається, тоді як утворені з грибів палеозойські склероції визначити значно важче. Немає сумніву, що гриби існували ще в карбоні і пермі. Залишки грибів відомі з стародавніх періодів. В пермському і карбоновому вугіллі вони зустрічаються набагато рідше і мають гірше збереження, ніж у третинному вугіллі.

В кам'яному вугіллі знахідки склеротиніту не обмежуються залишками грибів. Термін «склеротиніт» підкреслює тільки той факт, що знайдені утворення є особливо щільними, подібно до склероцій, і мають високу відбивну здатність. Раніше термін «склеротиніт» використовувався на позначення тіл, знайдених в палеозойському кам'яному вугіллі, і клітин, що утворилися в результаті виділення, які були дещо схожі на склероції. Пізніше встановили, що вони являють собою фіузенізовані резиніти або корпоколініти. Нині їх називають «секреторним склеротинітом».

Склеротиніт має звичайно високу відбивну здатність, що змінюється. У склеротиніту з м'якого бурого вугілля відбивна здатність складає близько 0,4%, а в склеротиніту з кам'яного вугілля вона може перевищувати 6%. Склеротиніт переважно ізотропний, але в кам'яному вугіллі в нього іноді виявляється дуже низька анізотропія. В аншліфах колір склеротиніту білий до блідо-сірого, в прозорих шліфах чорний до коричневого. В м'якому бурому вугіллі досить часто зустрічається склеротиніт, який виглядає коричневим в прохідному світлі і блідо-сірим у відображеному світлі. Густина склеротиніту з м'якого бурого вугілля змінюється від 1,6 до 2,0 г/см<sup>3</sup>. Густина склеротиніту з кам'яного вугілля ще не визначена. Секреторний склеротиніт в основному характеризується високою абразивною твердістю. Даних щодо його хімічних властивостей дуже мало. Вважають, що він містить багато вуглецю і мало водню. При карбонізуванні склеротиніт не розм'якшується.

#### **Мікролітотипи вугілля і їхня міцність. Визначення мікролітотипів.**

Мацерали вугілля, особливо мацерали групи екзиніту (ліптиніту), а також мікриніт і макриніт рідко зустрічаються в чистому вигляді. Частіше вони асоціюють з мацералами тієї ж групи або з мацералами двох інших груп. Такі асоціації називаються «мікролітотипами». Мікролітотипи поділяються на три групи: мономацеральні, бімацеральні і тримацеральні мікролітотипи, залежно від вмісту в мікролітотипі мацералів однієї, двох або трьох груп. Всі мікролітотипи мають у назві суфікс *-іт*. Для більш чіткого розмежування між різними мікролітотипами Міжнародний комітет із петрології

вугілля прийняв дві умови: а саме про мінімальну ширину смуги в мікронах і так зване "правило 5%". Перша умова означає, що при аналізах мікролітотип як такий може виділятися тільки в тому випадку, якщо на полірованій поверхні, утвореній перпендикулярно площині нашарування, він має ширину принаймні 50 мкм або його мінімальна поверхня складає 50x50 мкм. Правило 5% зумовлено тим фактом, що ні мономацеральні, ні бімацеральні мікролітотипи не складаються цілком з мацералів однієї або двох мацеральних груп. За умовою, мономацеральний або бімацеральний мікролітотип може містити до 5% акцесорних мацералів, або, інакше кажучи, мацералів, які нетипові для нього. Мономацеральний мікролітотип "вітрит", наприклад, повинен містити не менше 95% вітриніту і не більше 5% екзиніту і (або) інертиніту. В табл. 2.11 подано класифікацію мікролітотипів твердого вугілля і їх склад за мацеральними групами і окремими мацералами (без урахування мінеральних складових).

Таблиця 2.11 – Зведені дані про мікролітотипи

Мацеральний склад чистого вугілля, %	Мікролітотип	Склад за мацеральною групою чистого вугілля, %	Група мікролітотипу
Мономацерал Co>95 T>95 VD>95	(Коліт) (Теліт)	V>95	Вітрит
S>95 Cu>95 R>95 A>95 LD>95	Спорит (Куїт) (Резит) Альгіт	E(L)>95	Ліптит
Sf>95 F>95 Sc>95 ID>95 M>95	Семіфюзит Фюзит (Склеротит) Інертодетрит (Макроїт)	I>95	Інертит
Бімацерал V+S>95 V+Cu>95 V+R>95 V+LD>95	Спорокларит Куїноокларит (Резиноокларит)	V+E(L)>95	Кларит V, E(L)
V+M>95 V+Sf>95 V+F>95 V+S>95 V+ID>95		V+I>95	Вітринертит V, I
I+S>95 I+Cu>95 I+R>95 I+LD>95	Спородурит (Куїнодурит) (Резинодурит)	I+E(L)>95	Дурит I, E(L)
Тримацерал V,I,E>95	Дуроокларит Вітринітоліптит Клародурит	V>I, E(L) E>I, VI>V, E(L)	Тримацерит V, I, E(L)

<sup>1</sup>Терміни в дужках нині не використовуються. Co – колініт; T – телініт; VD – вітродетриніт; S – спориніт; Cu – куїніт; R – резиніт; A – альгініт; LD – ліпідодетриніт; M – макриніт; Sf – семіфюзиніт; F – фюзиніт; Sc – склеротиніт; ID – інертодетриніт; V – вітриніт; E – екзиніт; L – ліптиніт; I – інертиніт.



Фізичні і хімічні властивості мономацеральних мікролітотипів визначаються властивостями мацералів, з яких вони складаються. На їхню поведінку і особливо на їх технологічні властивості сильно впливає вміст інших акцесорних мацералів в кількості навіть менше 5%. Хімічний склад бі- і тримацеральних мікролітотипів, особливо у вугіллі низького ступеня метаморфізму, суттєво залежить від складу мацеральних груп. Якщо вихід летких речовин менше 20%, то відмінності в хімічних властивостях і відбивній здатності в трьох мацеральних групах настільки незначні, що практично немає сенсу встановлювати їх.

Навпаки, фізичні властивості залежать не тільки від мацерального складу. Мікротвердість бі- і тримацеральних мікролітотипів завжди вища, ніж в мономацеральних різновидах. Ліптити відрізняються дуже високою мікротвердістю, яка зумовлена великою міцністю екзиніту, особливо спориніту і кутиніту.

Густина дуриту середнього складу підвищується із збільшенням ступеня метаморфізму від  $d=1,3$  до  $d=1,7$  г/см<sup>3</sup>. Густина обернено пропорційна вмісту екзиніту. Мікротвердість у дуриту, як правило, вища, ніж у вітриту і клариту. Завдяки міцності спориніту дурит, збагачений екзинітом, характеризується більшою міцністю і меншою здатністю розколюватися, ніж вітрит і кларит. Дурит може зустрічатися у вигляді потужних дюренових пластів. При розколюванні він має тенденцію накопичуватися в більш грубозернистій фракції.

У спікливому вугіллі, що коксується, властивості в дуриту гірші, ніж у вітриту, клариту і дуроклариту. Багатий екзинітом дурит вугілля з високим виходом летких речовин легко піддається гідрогенізації. В цілому дурит важко окиснюється і не утворює вугільного пилу.

Збагачені екзинітом мікролітотипи мають найвищу міцність, особливо якщо містять відносно велику кількість спориніту і кутиніту. Вона визначається передусім високою міцністю цих двох мацералів, які в той же час обмежують тріщинуватість.

Міцність мікролітотипу, безумовно, зменшується за наявності тріщин, незалежно від того, чи викликано їхню появу втратою вологи в кінці першої стадії вуглефікації, чи тектонічною дією. Іншим чинником, від якого залежить міцність, є потужність пластів або лінз мікролітотипів у вугільних пластах. Шари дуриту потужністю в кілька сантиметрів або дециметрів завжди матимуть більшу механічну міцність, ніж шари потужністю 0,5–1 мм. Те саме можна сказати і про шари клариту і тримацериту. Що ж до вітриту, то донині для нього не вдалося встановити чітку кореляцію між інтенсивністю тріщинуватості і потужністю шарів.

На противагу тріщинуватості, присутність сингенетичних мінеральних включень збільшує міцність мікролітотипів. Їх вплив на міцність посилюється із збільшенням дрібнозернистості і рівномірності розподілу мінеральної речовини. Тонкодисперсні глинисті мінерали в мікролітотипах, особливо у вітриті, дають помітне збільшення міцності. Те ж саме можна сказати і про мінеральні просочення фузиту, про які говорилося вище (щільний фузит). Дрібні включення піриту, дрібнозернистого кварцу і сидериту також сприяють підвищенню міцності.

Резюмуючи зауважимо, що міцність мікролітотипів залежить від їх мацерального складу, вмісту мінералів і тектонічних впливів на вугільні пласти. Густина бі- і тримацеральних мікролітотипів також є функцією мацерального складу і, крім того, хара-

ктеру і кількості асоційованих мінералів. Проте у разі мономацеральних мікролітотипів на густину впливає тільки вміст мінералів. При однаковому вмісті мінералів густина всіх мікролітотипів збільшується із збільшенням ступеня метаморфізму вугілля. У високометаморфізованому антрациті вона досягає значення приблизно  $1,7 \text{ г/см}^3$ . При однаковому ступені метаморфізму і однаковому вмісті мінеральних домішок мікролітотипи, що містять велику кількість екзіниту, завжди мають нижчу густину, ніж мікролітотипи, які містять велику частку інертиніту.

**Карбомінерити.** Як згадувалося вище, мікролітотипи можуть містити різні мінеральні домішки. Класифікація асоціацій мінералів з вугіллям ґрунтується на відмінностях речовин за густиною, яка звичайно має місце при збагаченні вугілля; по-перше, виділяється фракція між вугіллям і проміжними продуктами ( $d = 1,5 \text{ г/см}^3$ ) і по-друге, фракція між проміжними продуктами і глинистим сланцем ( $d = 2,0 \text{ г/см}^3$ ). Вугілля, що має значення густини менше  $1,5 \text{ г/см}^3$ , визначається назвою мікролітотипу з додаванням, якщо це потрібно, назви контамінованого мінералу або мінералів, наприклад, "аргілітовий вітрит". Вугільно-мінеральні асоціації, що мають густину від  $1,5$  до  $2,0 \text{ г/см}^3$ , називаються "карбомінеритами".

Карбомінерити відрізняються від мікролітотипів тільки більш високим вмістом мінеральних домішок. Вугільна речовина в них може бути представлена будь-яким мікролітотипом. Таким чином, для характеристики карбомінеритів різного складу можна використати такі терміни, як «вітритовий», «кларитовий», «дуритовий» і т.д.

Залежно від типу мінеральних зростків з вугіллям, карбомінерити можна поділити на п'ять підгруп. Оскільки густина глинистих мінералів, кварцу і найбільш поширених карбонатів майже однакова, то при середньому вмісті близько 20% (за об'ємом або масою) густина асоціації дорівнює  $1,5 \text{ г/см}^3$ , тоді як збільшення їх частки до 60% підвищує густину до  $2,0 \text{ г/см}^3$ . Якщо густина вугільно-мінеральної асоціації перевищує  $2,0 \text{ г/см}^3$ , вона класифікується як відходи або порожня порода. Вживані для опису терміни повинні давати визначення мінеральної речовини, наприклад, «вугільно-глинистий сланець» або «сланець з прошарками вугілля».

Якщо вугілля контаміноване сульфідними мінералами (особливо піритом, який часто зустрічається у вугільних пластах), то достатньо 5 або 20% такого мінералу, щоб густина зрощеного матеріалу підвищилася до  $1,5$  і  $2,0 \text{ г/см}^3$  відповідно завдяки великій густині сульфідних мінералів. Якщо різні мінерали зростаються з мікролітотипом на ділянці площею  $50 \times 50 \text{ мкм}$ , то така порода називається «карбополімінеритом».

**Карбаргіліт.** Серед мікроскопічно помітних карбомінеритів найбільш поширеним є *карбаргіліт*. Він являє собою тісну асоціацію вугілля з тонкозернистою глиною, часто з ілітом. При збільшенні кількості глинистих включень вугілля може перейти в карбаргіліт, тому необхідно їх розмежовувати. Вміст глинистих мінералів до 20% фіксується як домішка. Якщо ж кількість глинистих мінералів перевищує 20% об'єму, що відповідає зольності близько 20% і густині  $1,5 \text{ г/см}^3$ , то така асоціація називається «карбаргілітом». Межа між карбаргілітом і глинистим сланцем проводиться при вмісті глини більше 60% від об'єму і густині  $2,0 \text{ г/см}^3$ . Об'єм глини, рівний 60%, відповідає виходу золи приблизно від 50 до 60%. Значення густини, рівне  $1,7 \text{ г/см}^3$ , вважається середньою густиною карбаргіліту. Карбаргіліт часто залягає між вугільним пластом і покривлею, але іноді також і в середині пласта. Розрізняють карбаргіліт з безладною будовою

і тонкосмугастих. Перший містить багато блідозабарвлених залишків стінок клітин, безладно розсіяних у глині. Можна виділити, крім того, білі міоспори і білі мегаспори. Вапняні компоненти цієї суміші також мають білий колір. Тонкосмугастий карбаргіліт зустрічається дуже часто. В поперечних перетинах вуглисті включення звичайно мають витягнуту форму; деякі з них колись були кутикулою, яка стала блідою в результаті високого ступеня метаморфізму. Розрізняють два фаціальних типи карбаргіліту: гумолітовий і сапролітовий, причому перший з них зустрічається частіше. До сапролітових карбаргілітів належать кеннельські і богхедові глинисті сланці. Як правило, латеральний карбаргіліт розповсюджується на значно більші відстані, ніж чисто вуглисті мікролітоти. В одному вугільному пласті Рурського вугільного басейну шар карбаргіліту, що має витриману потужність 30 см, прослідковано на відстані більше 800 м. Різні мікролітоти, особливо бі- і тримацеральних типів, можуть поступово переходити в карбаргіліт як у вертикальному, так і в горизонтальному напрямках.

Наступною за карбаргілітом асоціацією мінералів з вігіллям, що найбільш часто зустрічається, є *карбопірит*, особливо у вугільних пластах з покрівлею, складеною морськими осадами. *Карбанкерит* зустрічається часто, а *карбосіліцит* – дуже рідко. Відносно рідко зустрічається і *карбополінертит*, якщо враховувати умову, що шар повинен мати ширину принаймні 50 мкм.

#### Методи виділення петрографічних складових вугілля

Для поглибленого хімічного і технологічного дослідження мікрокомпонентів чи макроінгредієнтів вугілля часто необхідно одержати їх у чистому вигляді концентратів, по можливості – у незміненому стані.

Для цього насамперед із пластів вугілля відбирають ті чи інші макроінгредієнти чи такі прошарки чи пачки їх, у яких сконцентрована одна група (один вид) мікрокомпонентів (вітренів, фюзенів і спорів речовини, кутикули, смоляні тільця та ін.). Після перевірки і підрахунку під мікроскопом вони піддаються дослідженню. Такий шлях, однак, не є універсальним, тому що далеко не у всіх вугільних басейнах і не у всіх пластах є сприятливі умови для диференційованої вибірки природних концентратів петрографічних складових.

Для виділення макроінгредієнтів з кам'яного вугілля можуть застосовуватися такі основні методи:

1. *Вибірка під мікроскопом.* Вітрен, кларен, дюрєн і фюзєн у невеликих кількостях можуть бути виділені за макроскопічними ознаками зі грудок вугілля за допомогою ланцета. Легше виділяються цим способом вітрен і фюзєн, виділення ж кларєну утруднене. Однак, такий спосіб одержання макроінгредієнтів успішно застосовується тільки у випадку наявності великих прошарків макроінгредієнтів у вугіллі. Необхідно мати на увазі, що в більш зрілому вугіллі кларєн і дюрєн макроскопічно не розрізняються, і тому тільки вітрен і фюзєн можуть бути виділені механічним шляхом із усіх видів вугілля.

2. *Дроблення і розсів на класи крупності.* Можна скористатися й іншим методом: якщо подрібнене вугілля піддати розсіву на класи вугілля різної крупності, то в дрібних класах, як правило, концентрується фюзєн.

3. *Еластичне дроблення і розсів.* Одержати концентрати тих чи інших макроінгредієнтів можна, піддаючи грудкове вугілля так званому еластичному дробленню і

наступному розсіюванню. Для цього сконструйовані спеціальні дробарки (одна з них – дробарка І. Е. Коробчанського), що працюють за принципом пружного удару. Завдяки пружному удару відбувається розколювання шматків вугілля у місці поєднання петрографічних макроінгредієнтів, і через різну твердість останніх – вибіркоче дроблення. У результаті еластичного дроблення і наступної сепарації одержують фракції, що являють собою концентрати вітрено-кларену, дюрену та фюзену. Цей метод використовується у промисловості.

*4. Фракційний аналіз.* Розповсюджений метод розділення вугілля на макроінгредієнти у так званих важких рідинах (водні розчини хлористого кальцію, хлористого цинку, суміші бензолу і чотирьохлористого вуглецю та ін.), оснований на відмінності у густині різних макроінгредієнтів. Практична перевірка цього методу показала, що таким шляхом можна одержати тільки концентрати різних макроінгредієнтів, але чіткого розділення останніх досягти практично неможливо. Головною перешкодою цьому є дюрен, що внаслідок неоднакового і непостійного співвідношення мікрокомпонентів, а також через більший чи менший вміст мінеральних речовин має різну густину і, отже, виділяється у різні фракції розшарування. Фюзен також не завжди є чистим матеріалом, тому що його клітини можуть бути заповнені мінеральними речовинами (що збільшує загальну густину речовини) чи смоляними тільцями (густина зменшується).

Були запропоновані й інші методи, і все ж чітке виділення різних макроінгредієнтів до сьогодні є проблемою.

*5. Розділення вугілля на групи мікрокомпонентів* ще складніше. До числа придатних для цього методів варто віднести мацерацію, розраховану на повне розкладання і окиснювання вітренізованих речовин з метою одержати фюзенізовані речовини у суміші з жовтими – форменими елементами. Однак при обробці сумішшю Шульца попередньо вилученого з вугілля марки Г фюзену і екзину виявилось, що попри збереження ними після мацерації мікроскопічно відмінних ознак, первісні хімічні властивості спорових речовин і навіть фюзену помітно змінилися.

Були спроби розробити і застосувати метод обробки кам'яного вугілля розчинниками (хлороформом, піридином, хіноліном, антраценовою маслом й ін.) для «розчинення» вітренових речовин з наступним розшаруванням залишків, що не розчинилися, у важких рідинах різної густини з метою одержання в ізолюваному стані фюзенових і спорових речовин. Ці дослідження не привели до позитивного рішення завдання головним чином тому, що не вдалося знайти органічного розчинника, який селективно діє на вітренові речовини при помірних температурах.

Застосовується також метод розшарування вугілля на групи мікрокомпонентів у рідинах різної густини. При цьому (на відміну від випадку, коли той же метод застосовується для розділення вугілля на макроінгредієнти) необхідно перед розшаруванням тонко подрібнювати вугілля для механічного розщеплення всіх агрегатів (кларену і дюрену) на складові мікрокомпоненти. Звичайно, і в цьому випадку важко розраховувати на виділення мікрокомпонентів у зовсім чистому вигляді, але одержані при розшаруванні фракції можуть являти собою концентрати з досить великим вмістом якогонебудь одного з компонентів кам'яного вугілля.

Дуже важливо встановити оптимальний ступінь подрібнення вугілля перед розшаруванням. Найчастіше вугілля подрібнюють до розміру зерен менше 0,2 мм, але

Т. Ланге і Дж. Мекре подрібнювали дюрен до розміру зерен навіть менше 0,045 мм і при цьому їм вдалося одержати концентрати з вмістом 90-98% екзин-спор.

Велике значення має також правильний вибір рідин для розшарування. Від водних розчинів  $\text{CaCl}_2$  і  $\text{ZnCl}_2$ , які погано змочують вугілля і важко видаляються після розшарування, вигідно відрізняються органічні рідини, наприклад, суміші бензолу і чотирихлористого вуглецю. Останні добре змочують вугілля, змішуються один з одним у будь-яких співвідношеннях і порівняно легко видаляються при висушуванні шляхом нагрівання отриманих фракцій до 60-80°C чи в струмені холодного повітря. І. І. Амосов встановив, що витримування вугілля в бензолі, в чотирихлористому вуглеці й у їхніх сумішах навіть протягом 13 діб не приводить до зміни його властивостей.

У ряді науково-дослідних інститутів нашої країни протягом багатьох років проводяться роботи з розділення кам'яного вугілля на фракції різної густини методом розшарування у важких рідинах. При всіх недоліках цього методу йому поки що слід надавати перевагу перед іншими методами, оскільки розділення на групи мікрокомпонентів методом розшарування за густиною не вимагає ні нагрівання, ні застосування хімічно активних рідин і дозволяє обмежуватися тільки механічним впливом (подрібнюванням).

## 10. Технічний аналіз вугілля

Для характеристики технологічних властивостей викопного твердого палива розроблено комплекс методів дослідження, об'єднаний терміном технічний аналіз.

Оскільки викопне вугілля застосовувалося спочатку тільки як паливо, технічний аналіз обмежувався визначенням горючої і негорючої складової. До негорючої частини вугілля відносять вологу (позначається  $W$ , від німецького *Wasser* і англійського *Water*) і неорганічні або мінеральні речовини ( $M$ ).

Для характеристики вугілля за кількістю мінеральних речовин у вугіллі частіше за все користуються показником зольності ( $A$ , від німецького *Ash* і англійського *Ash*), що визначається за залишком, який утворюється після повного згоряння наважки вугілля.

Пізніше – в основному для потреб коксохімічної промисловості – введені ще три показники:

а) вихід летких речовин ( $V$ ), які утворюються при нагріванні вугілля до 850 – 1000 °C без доступу повітря;

б) вихід і кількісна характеристика твердого нелеткого залишку ( $K$  або  $NV$ ), який утворюється при визначенні виходу летких речовин;

в) загальний вміст сірчистих сполук ( $S$ ) (умовно перерахованих на елементну сірку), які входять до складу органічних і мінеральних речовин вугілля.

Оскільки ці показники тією чи іншою мірою пов'язані з природою, ступенем вуглефікації і складом різних видів ТГК, то вони мають не лише теоретичне, але й практичне значення.

На значення показників, які характеризують властивості вугілля, найбільше впливають умови відбору, підготовки та зберігання вугілля. Значення одних і тих же показників можуть змінюватися в широкому діапазоні в залежності від того, в якому

стані знаходиться вугілля – робочому, аналітичному чи сухому. В зв'язку з цим ці показники можна визначати лише при виконанні наступних умов:

- а) незмінність умов відбору, зберігання і підготування проби;
- б) жорстко визначені умови, за якими проводять випробування;
- в) визначеність вихідного стану проби, яка досліджується.

Таким чином, вологість, зольність, спікльованість і інші показники є конкретними тільки в тих випадках, коли однакові метод їх визначення та умови, в яких проводилися дослідження. Для одержання порівнюваних показників, отримані значення перераховують на певний стан палива (робочий, сухий і сухий знезолений), а також проводять стандартизацію методів відбору, підготовки і дослідження проби.

## 10.1. Відбір і приготування проб для аналізу

### 10.1.1. Випробування палива

Випробування палива проводять для контролю його якості при видобуванні, збагаченні, переробці. Воно включає операції відбору, обробки і аналізу проби.

**Проба** – невелика, взята із загальної маси частка речовини, середній склад якої ідентичний середньому складу палива, що випробовується. Основна вимога до проби – її репрезентативність (представницькість, показність). Це поняття означає, що властивості проби повинні правильно відображати властивості всього палива, від якого проба відібрана. Це особливо важливо, оскільки випробовують багато тисяч тонн вугілля, а наважки, наприклад, для визначення зольності, вмісту сірки, вуглецю і інших компонентів складають до 1 г. За результатами, отриманими при аналізі цих наважок, судять про склад і властивості всієї маси палива, що випробовується. Можна бездоганно виконати аналіз проби, але результати створять хибне уявлення про склад і властивості палива, якщо проба була неправильно відібрана.

**Неправильно відібрана проба знецінює результати аналізу** – це положення необхідно завжди мати на увазі при проведенні випробування вугілля.

Основний чинник, що ускладнює відбір показної проби, – неоднорідність твердого палива. Неоднорідність виявляється перш за все в тому, що до складу вугілля входять органічні і мінеральні складові. Органічна маса, в свою чергу, неоднорідна за складом, оскільки в її утворенні брали участь різноманітні вищі і нижчі рослини, а умови їх перетворення були різні в різні часові періоди. Шар органічного матеріалу періодично перекривався наносами речовин неорганічного походження (породні прошарки), що збільшувало неоднорідність маси палива. Умови видобутку і ступінь подрібнення також істотно впливають на неоднорідність палива.

Пробу, безпосередньо відібрану від маси палива, називають **первинною**. Така проба зазвичай складається з різних за розмірами шматків вугілля і має масу від кількох десятків до сотень кілограмів, тому непридатна для проведення аналізу. Для того, щоб оцінити середню якість первинної проби вугілля і провести лабораторні випробування, необхідно значно зменшити її масу, тобто скоротити первинну пробу. Для збереження показності проби процесу скорочення мають передувати подрібнення проби і ретельне перемішування.

Сукупність операцій з подрібнення, перемішування і скорочення первинної проби з метою приготування проб, придатних для проведення аналізу, називається **обробкою або обробленням**.

**Оброблення** – другий ступінь випробування. Основна вимога до обробки первинних проб – збереження показності на всіх стадіях оброблення.

Для того, щоб правильно організувати випробування палива на вугільних підприємствах, слід проводити його в строгій відповідності до Правил і норм відбору і обробки проб, встановлених ГОСТ 10742-71 (ISO 1938:1975, ISO 5069.1:1989 і ISO 5069.2:1989). Особлива увага повинна бути приділена відбору проб, оскільки практика і теорія контролю якості показують, що найбільша похибка виникає при відборі (до чотирьох п'ятих від загальної похибки), а найменша – при аналізі проби.

### 10.1.2. Види проб

Залежно від цілей і призначення випробування розрізняють експлуатаційні, товарні, контрольні, збірні і технологічні проби.

Проби пластів і експлуатаційні проби характеризують паливо в процесі його видобування; товарні і контрольні – оцінюють паливо як товарну продукцію вугільних підприємств і збагачувальних фабрик; збірні проби використовують для визначення середніх показників якості вугілля, що відвантажується споживачам протягом місяця, і, нарешті, технологічні проби відбирають на різних стадіях збагачення для контролю за роботою устаткування.

**Проба пласта** характеризує будову і якість пласта в точці відбору проби (ГОСТ 9815-75). Пробу пласта відбирають безпосередньо у вибоях гірничих виробок або на розрізах висіканням поперечної борозни у вугільному пласті.

При простій будові пласта пробу виймають по всьому розрізу борозни, включаючи всі пачки вугілля і породні прошарки, що підлягають сумісному видобуванню (загальна проба). При складній будові пласта від кожної пачки вугілля і породного прошарку потужністю більше 10 мм відбирають проби окремо, не допускаючи змішування. Після подрібнення кожну з проб ділять на дві частини, для одної з котрих визначають зольність і дійсну густину. Другу частину цих проб змішують і складають таким чином загальну пробу, яка характеризує пласт в цілому. В загальній пробі пласта визначають вміст волого і сірки, зольність, вихід летких речовин, теплоту згорання і показники спікливості.

При необхідності визначення фракційного складу з уже відібраної проби пласта відбирають спеціальну пластово-фракційну пробу.

**Експлуатаційну пробу** відбирають від видобутого палива для характеристики якості товарної продукції, яка видобувається з окремої лави або ділянки з врахуванням засмічення вугілля породою (ГОСТ 16094-78). Експлуатаційні проби призначені для визначення гранулометричного складу, зольності і вмісту мінеральних домішок (породи) з розмірами грудок 25 мм і більше. Експлуатаційна проба відбирається на кожній дільниці при нормальному технологічному процесі видобутку вугілля не рідше одного разу на півріччя.

**Товарна проба** характеризує якість палива, відвантаженого споживачам. Це мо-

же бути вугілля, видобуте в шахті, на розрізі, або концентрат і промпродукт, отримані при збагаченні. Одну товарну пробу відбирають від кожної партії палива. Поняття «партія» означає: маса палива, яка вироблена і відвантажена споживачам за певний проміжок часу (добу, зміну і т. д.) (ГОСТ 10742-71). За наслідками аналізу товарної проби (зольність, вихід летких речовин, вміст вологи, сірки, показники спікливості) проводять взаємні розрахунки між постачальником і споживачем, тому ці проби називають також товарно-розрахунковими.

**Контрольну товарну пробу** відбирають у разі потреби для уточнення і перевірки показників, за якими проводять розрахунки при постачанні. Контрольне випробування товарної продукції проводиться постачальником або споживачем, якщо виникають розбіжності або сумніви в правильності результатів аналізу вугілля.

**Збірні проби** призначені для визначення середньої якості палива, відвантаженого з підприємства протягом місяця (ГОСТ 1817-64). Збірні проби готують окремо за марками, технологічними групами вугілля і продуктами збагачення палива відповідно до видів продукції, які виробляє підприємство. Збірну пробу складають протягом місяця шляхом набирання до неї по одній порції від кожної аналітичної товарної проби. Маса цих порцій пропорційна масі палива (величині партії), від якої була відібрана первинна товарна проба. В збірній пробі після її скорочення визначають вологість, зольність і інші параметри, передбачені в стандартах на паливо залежно від подальшого його використання, наприклад, вміст сірки, теплоту згоряння, показники спікливості.

**Технологічні проби** відбирають на збагачувальних фабриках для контролю за технологічним процесом і роботою основного устаткування, тобто для проведення технічного контролю виробництва.

### 10.1.3. Відбір проб

При товарному випробуванні, як правило, застосовують точковий спосіб відбору проб (ГОСТ 10742-71). Це означає, що первинна проба, яку називають в цьому випадку об'єднаною, складається з окремих порцій палива – точкових проб.

**Об'єднана проба** – це проба, що складається з необхідного числа точкових проб, відібраних безпосередньо з партії палива, яка характеризує його середню якість.

**Точкова проба** – це маса палива, відібрана з одного місця одноразовим рухом пристрою для відбору проб.

Вельми істотним при випробуванні є встановлення норм відбору, тобто маси палива, яка повинна бути відібрана в об'єднану пробу. Оскільки об'єднана проба визначається числом і масою точкових проб, необхідно встановити, скільки і якої маси узяти точкових проб, щоб отримана об'єднана проба задовільно представляла середню якість партії палива. Раніше при ручному способі відбору проб норми відбору були встановлені на підставі багаторічної практики випробування. Такий чисто емпіричний підхід виявився недостатнім при переході до механізованих і автоматизованих методів випробування. Була розроблена теорія випробування, в основі якої лежать закономірності теорії ймовірності і методи математичної статистики.

Серед показників якості вугілля є один, який розподіляється масою палива найбільш нерівномірно і, отже, може бути характеристикою неоднорідності палива.



Норми відбору повинні розраховуватися за цим найбільш мінливим показником якості. Теоретично і практично було доведено, що випробування, проведене за цим параметром, гарантує збереження показності проби за будь-яким іншим показником якості. При вивченні вугілля визначили, що показник якості, який змінюється найбільше, – зольність, тому всі розрахунки норм відбору проб ведуться за зольністю, перерахованою на сухе вугілля.

Похибка визначення зольності використовується для оцінки похибки випробування в цілому (відбір, обробка і аналіз проби). Це значення похибки встановлюється наперед в стандарті або в договорі про постачання палива і є підставою для розрахунку норм відбору проб. Так, в ГОСТ 10742-71 похибка випробування з вірогідністю 95% прийнята для палива із зольністю менше 20% –  $\pm 1,0\%$  (відносна похибка визначення), а із зольністю більше 20% –  $\pm 2\%$  (абсолютна похибка визначення). Це означає, що якщо при аналізі проби зольність складає 35%, то дійсна зольність палива з вірогідністю 95% знаходиться в межах від 33 до 37% і така розбіжність в результатах визначення зольності допускається при випробуванні партії палива, проведеному постачальником і споживачем.

Число точкових проб, які відбираються в об'єднану пробу, залежить від ступеня неоднорідності палива, а маса кожної точкової проби – від розміру шматків вугілля. Чим вища неоднорідність палива, тим більше точкових проб треба відібрати для отримання представницької проби, причому точкові проби повинні відбиратися рівномірно від всієї маси, що випробовується. Відповідно до цього, від 1000 т рядового вугілля відбирають 32 точкові проби, а від збагаченого і сортованого – 16. Норми відбору точкових проб розраховують у кожному конкретному випадку за стандартом.

Залежність маси точкової проби від розміру шматків вугілля виражається рівнянням:

$$m = 0,06 D,$$

де  $m$  – мінімальна маса точкової проби, кг;  $D$  – розмір максимальних шматків вугілля, мм.

За розмір максимальних шматків рядового палива приймають розмір отворів сита, на якому при просіюванні залишається не більше 5% продукту. За розмір максимальних шматків сортового палива приймають верхню межу крупності сорту.

**Товарні проби** відбирають від кожної партії палива. Проте при регулярних постачаннях допускається за домовленістю із споживачем проводити періодичне випробування, розрахунок норм якого наведений в ГОСТ 10742-71.

Існують два основні способи відбору проб палива: з потоку і з нерухомого шару.

Відбір проб з потоку легше піддається механізації та автоматизації, ніж випробування нерухомої маси палива. Відбір проб з потоку здійснюється при транспортуванні палива за допомогою конвеєра або з падаючого потоку при пересипці вугілля з одного конвеєра на інший. Точкові проби з рухомого потоку відбирають через рівні інтервали часу. При контрольних випробуваннях проби відбирають з поверхні конвеєра, який спеціально зупиняють перед кожним відбором.

Випробування нерухомої маси палива допускається тільки в тому випадку, якщо неможливо здійснити відбір з потоку.

Точкові проби відбирають в місцях, рівномірно розташованих на поверхні вагонеток, вагонів, штабелів, при зануренні пристрою для відбору проб не менш ніж на 0,4 м.

Державним стандартом встановлено, що відбір проб палива треба проводити

механізованим способом і лише при неможливості застосування пробовідбірників допускається ручне випробування. Сьогодні на вугільних підприємствах для відбору проб з потоку застосовують ковшові (ПК) і скреперні (ПС) пробовідбірники.

Ковшові пробовідбірники призначені для відбору проб з потоків в місцях пересипу вугілля: через певний проміжок часу ківш перетинає падаючий потік, захоплює точкову пробу і розвантажує її в спеціальний бункер, звідки вугілля надходить в машину для обробки проб.

Скреперний пробовідбірник призначений для відбору проб з рухомого стрічкового конвеєра. Скрепер (найчастіше у вигляді напівкруглого ковша), ковзаючи стрічкою конвеєра, зміщує певну масу вугілля в приймальний жолоб.

Для відбору проб з нерухомих мас вугілля розроблені пробовідбірники кількох типів. Найбільшого поширення набули шнекобурові, а також з ковшовим або грейферним захватом точкової проби. Зазвичай ці пробовідбірники виконані у вигляді механізованих комплексів, що дозволяють не тільки відбирати, але і обробляти проби.

Застосування пробовідбірників, особливо типу ПК і ПС, дозволяє не тільки механізувати, але й автоматизувати відбір проб палива.

#### 10.1.4. Обробка проб

Другий ступінь випробування – обробка або оброблення – проводиться з метою приготування лабораторних і аналітичних проб, придатних для проведення аналізу вугілля (див. 10.1.1).

**Лабораторна проба** – проба, отримана в результаті обробки об'єднаної проби до розмірів 0-3 (0-10) мм і призначена для лабораторних випробувань і підготовки аналітичних проб.

**Аналітична проба** – проба, отримана в результаті обробки об'єднаної або лабораторної проби і призначена для проведення аналізів. Аналітична проба характеризується розміром 0-0,2 мм.

Отже, в результаті обробки повинна бути отримана невелика за масою тонко-мелена проба, що повністю зберігає показність. Це означає, що в основі оброблення первинної проби по суті лежить принцип відбору проб. Відповідно до закономірностей процесу відбору (див. 10.1.3), маса проби прямо пропорційна розміру шматків вугілля, тому невелику за масою пробу можна отримати при скороченні тільки після попереднього подрібнення всього палива.

Обробка проб складається з послідовних операцій подрібнення (дроблення), перемішування і скорочення (ділення), причому число таких циклів залежить від розміру шматків вугілля в об'єднаній пробі.

При розмірі шматків менше 150 мм обробку проби проводять в два етапи: готують лабораторну, а потім аналітичну проби. При розмірі шматків більше 150 мм оброблення проби складається з трьох циклів: на першому проміжному етапі вугілля дроблять до розмірів 0-25 або 0-13 мм і зі скороченої маси готують лабораторну, а потім аналітичну проби.

Щоб зберегти показність проби в процесі оброблення, необхідно дотримуватися певного співвідношення між ступенем подрібнення і мінімальною масою скороче-

ної проби. Це співвідношення зафіксоване в стандарті і є строго обов'язковим при проведенні обробки проб (ГОСТ 10742-71).

З даних табл. 2.12 можна зробити два основних висновки. По-перше, не можна скорочувати пробу з розмірами шматків більше 20 мм, тобто якщо в пробі є шматки розміром більше 20 мм, то таку пробу необхідно спочатку додробити, а тільки після цього розпочинати скорочення. По-друге, в лабораторію на аналіз повинні направлятися аналітичні проби масою не менше ніж 85 г (як правило, 100-150 г). Що стосується лабораторної проби, то дозволяється ділити її на необхідне число екземплярів за умови, що маса кожного екземпляра лабораторної проби буде не меншою від 0,5 кг.

**Таблиця 2.12 – Допустимі співвідношення між масою проби і ступенем подрібнення**

Розмір максимальних шматків після дроблення проби, мм	Мінімальна маса проби після скорочення, кг	
	для збагаченого вугілля	для незбагаченого вугілля
20	5,0	30,0
10	1,5	12,0
3	0,6	2,0
1,6	0,2	1,0
1,0	0,15	0,6
від 0,2 до 0	0,085	0,085

Всі операції з обробки первинних проб проводять механізованим способом із застосуванням комплексних пробообробних машин, що виконують послідовно весь цикл приготування лабораторних і аналітичних проб, або за допомогою механізмів, призначених для проведення окремих операцій (дробарки, скорочувачі, дільники).

На підприємствах вугільної промисловості використовуються пробообробні машини типу МПЛ-150 і МПЛ-300 для приготування лабораторних проб з первинних і МЛА-3 – аналітичних проб з лабораторних. Ці пробообробні машини складаються з дробарок молоткового типу і ковшових скорочувачів. Ковшові скорочувачі встановлюють в потоці подрібненого палива під дробарками. Ківш відбирає порцію проби і скидає її в ємкість для зберігання лабораторних або аналітичних проб.

При триступеневій обробці проб дроблення вугілля до -20 (або -10) мм проводиться в щоккових або валкових дробарках, при двоступеневій – об'єднана проба подрібнюється до лабораторної в молоткових або конічних дробарках різних конструкцій. Подрібнення до аналітичного розміру (0,2 мм) може проводитися в кульових, стрижневих, вібраційних, барабанно-валкових млинах і дискових стирачах.

Механічні скорочувачі працюють за принципом відбору від подрібненої проби невеликих порцій. Основні типи механічних скорочувачів – ковшові і секторні. У секторному скорочувачі відбувається безперервний відбір за допомогою «ділильного сектора», який є диском, що обертається в потоці вугілля, з отвором у вигляді сектора.

Механічні дільники призначені для ділення вже скороченої проби на необхідне число екземплярів, однакових за масою і за показниками якості вугілля.

### 10.1.5. Приготування аналітичних проб

Залежно від місця і часу приготування аналітичних проб, всі існуючі схеми механізованого випробування можна поділити на дві групи. В одних схемах обробку

об'єднаних проб до аналітичних виконують безпосередньо на підприємстві (у місці відбору проби або у вуглероздільному відділенні), в інших – обробку здійснюють тільки до стадії отримання лабораторних проб, а оброблення проб до аналітичних проводять в лабораторіях.

У першому випадку в лабораторію направляють аналітичну пробу для проведення загального аналізу і бюкси з лабораторною пробою для визначення вологи<sup>1</sup>. В другому – в лабораторію надається один екземпляр лабораторної проби, з якої спочатку відбирають наважку для визначення вологи, а потім проводять оброблення проби, що залишилася, до аналітичної.

Під час надання до лабораторії пробу перш за все реєструють, звіряють дані, вказані на етикетці і в супровідному документі, уважно перевіряють герметичність тари і зважують пробу в упаковці.

При реєстрації проби записують порядковий номер за реєстраційним журналом і дату надходження, а також наступні відомості: місце і дату відбору проби, назву підприємства, що проводило випробування, найменування проби (товарна, контрольна, експлуатаційна і т. д.), марку і сорт палива, масу партії, масу тари і бруто проби. Якщо при огляді банки з пробою виявиться, що герметичність порушена (погано закрита кришка, поламана банка) або відсутня етикетка, то пробу бракують.

Після відкриття банки з лабораторною пробою відбирають наважку для визначення вологи і приступають до приготування аналітичної проби.

В процесі оброблення лабораторної проби до аналітичної, а також при зберіганні і аналізі вологість вугілля змінюється. Визначення показників якості вологого вугілля може призвести до значних похибок у результатах за рахунок поступової підсушки вугілля в ході аналізу. Для усунення цих похибок рекомендується проводити аналіз проби, підсушеної (доведеної) до повітряно-сухого стану, який характеризується встановленням рівноваги між вологістю вугілля і навколишньої атмосфери<sup>2</sup>.

Повітряно-сухий стан досягається висушуванням вугілля на повітрі до постійної маси, тобто доти, доки поки маса проби практично перестане змінюватися. Вологість повітряно-сухого вугілля при певному подрібненні – величина відносно постійна. Зміна вологості і температури повітря зміщує сталу рівновагу, але значення вмісту вологи у вугіллі, як правило, залишається в межах похибки визначення.

Оброблення лабораторної проби до аналітичної складається з операцій підсушування, подрібнення і скорочення.

**Підсушування** вугілля проводять до стану, близького до повітряно-сухого. Для цього лабораторну пробу висипають на деку шаром не більше 10 мм, встановлюють пробу в заздалегідь нагріту сушильну шафу і підсушують при температурі від 30 до 55°C, час від часу перемішуючи вугілля. Пробу охолоджують на повітрі і подрібнюють в один прийом у дробарці або млині лабораторного типу до розміру -0,2 мм. Періодично перевіряють розмір аналітичної проби, проводячи контрольне просіювання через стандартне сито з сіткою №020.

<sup>1</sup> Це можливо, оскільки при сучасних механізованих способах випробування застосовують машини і механізми, які відбирають, подрібнюють і скорочують проби без втрати вологи у вугіллі.

<sup>2</sup> Це динамічна рівновага, при якій пружність пари води у вугіллі рівна парціальному тиску водяної пари в повітрі.

Основна вимога до процесу **подрібнення** – проба повинна бути подрібнена повністю, тобто не допускається відкидання важкоподрібнюваних включень, наприклад, породи, колчедану і т.д. Це положення стосується ручного і механічного подрібнення проб, а також подрібнення залишку, що не пройшов через сито при контрольному просіюванні вугілля.

При подрібненні повітряно-сухої лабораторної проби до аналітичного порошку умови рівноваги з вологістю навколишньої атмосфери будуть порушені, і для доведення аналітичної проби до повітряно-сухого стану необхідне додаткове підсушування на повітрі.

Подрібнену пробу скорочують до маси 100-150 г за допомогою лабораторного дільника або вручну.

**Скорочення** проби проводять у лабораторії методами квартування або вибірки. Ручному скороченню за допомогою квартування передують перемішування, зазвичай здійснюване прийомом «на конус». Цей прийом полягає в тому, що з проби вугілля совком набирають порції і насипають їх у вигляді конічної купи, тобто з проби вугілля формують конус. Для того, щоб вугілля потрапляло на поверхню конуса рівномірно, порції насипають обов'язково на вершину, перемішуючись навколо конуса за годинниковою стрілкою. Перемішування проби «на конус» проводять 2-3 рази; при створенні нового конуса порції вугілля набирають совком близько основи попереднього, поступово перемішуючись також за годинниковою стрілкою, і зсипають його на вершину наступного. При такому способі перемішування створюється рівномірний розподіл палива по відношенню до геометричної осі конуса, але зберігається неоднорідність (сегрегація) частинок по висоті конуса: дрібні легкі частинки вугілля залишаються на вершині, а більші і важчі – скочуються до основи конуса. Проте ця наперед відома систематична погрішність (похибка), пов'язана з сегрегацією палива в конусі, може бути подолана при скороченні методом квартування.

Метод квартування полягає в тому, що перемішану «на конус» пробу сплющують в усічений конус і ділять (квартують) за двома взаємно перпендикулярними діаметрами на чотири рівні сектори.

Для створення рівномірного розподілу вугілля в усіченому конусі сплющення конуса повинне бути проведене точно вертикальним натисканням на вершину конуса металевою пластиною. При цьому не допускається розрівнювати верхній круг перенесенням або зсувом вугілля вбік. Для правильного ділення круга квартування зазвичай проводять за допомогою хрестовини, виготовленої з металу або дерева. Хрестовину вдавлюють у вугілля конуса до зіткнення з обробною плитою, при цьому центр хрестовини повинен співпадати з віссю конуса. Не знімаючи хрестовини, видаляють вугілля з двох протилежних секторів повністю на всю глибину шару. Паливо, що залишилося в двох секторах, знову перемішують способом «на конус» і квартують. Скорочення квартуванням повторюють до тих пір, поки маса проби в двох секторах не досягне потрібного значення.

Другий ручний спосіб скорочення проби – метод вибірки. Метод вибірки полягає в тому, що з проби, розташованої тонким шаром у вигляді прямокутника, набирають певне число порцій, рівномірно розподілених по всій пробі. Для цього пробу ділять взаємно перпендикулярними лініями на однакові за площею квадрати. З сере-

дини квадратів рівномірно, наприклад, в шаховому порядку набирають порції, дотримуючись такого правила: в пробу повинна потрапити однакова маса вугілля з верхнього і нижнього шарів, тобто необхідно провести відбір на всю глибину шару вугілля. Похибка вибірки за рахунок неповноти взяття в пробу всього шару тим менша, чим тонший шар і чим дрібніше подрібнено вугілля, тому метод вибірки застосовують найчастіше для скорочення лабораторних проб до аналітичних. У разі скорочення методом вибірки попереднє перемішування вугілля може бути довільним, оскільки частий набір порцій, рівномірно розмішених по всій масі вугілля, робить неможливим переважне потрапляння в скорочену пробу частинок, що якісно відрізняються від загальної маси, наприклад, за зольністю.

До цього часу ми розглядали найбільш поширену схему випробування, мета якої – приготування аналітичної проби із зернами розміром  $-0,2$  мм. Проте на практиці доводиться змінювати схеми обробки проб в лабораторіях, пристосовуючи їх до конкретних завдань вивчення вугілля. Це пов'язано з тим, що до ряду аналізів існують особливі вимоги щодо ступеня подрібнення вугілля.

**Приклад.** Якщо в лабораторії окрім загальних вуглекімічних аналізів необхідно провести петрографічний аналіз, визначити вихід смоли напівкоксування і вивчити спікливість вугілля, то для цих аналізів потрібно приготувати проби із зернами розміром  $-1,0$  і  $-1,6$  мм. В цьому випадку лабораторну пробу ( $-3$  мм, 2 кг) підсушують і ділять на чотири екземпляри (частини): для вуглекімічних досліджень, петрографічного аналізу, визначення виходу смоли напівкоксування і вивчення спікливості. Першу частину подрібнюють до  $-0,2$  мм, другу до  $-1,6$  мм, третю – до  $-1,0$  мм і четверту – до  $-1,6$  мм або до  $-0,2$  мм залежно від того, які методи визначення спікливості застосовують в даній лабораторії.

Схему обробки проб доводиться змінювати також в тому випадку, якщо в лабораторію надходить не лабораторна проба ( $-3$  мм), а більш грубо подрібнена і зволожена проба невеликої маси, і потрібно визначити в ній вміст вологи і приготувати з неї аналітичну пробу.

При розмірі зерен більше 3 мм не можна відібрати наважку для визначення вологи вугілля, а при подрібненні вологого палива можна втратити частину вологи. Схема оброблення такої проби залежить від того, чи є в лабораторії устаткування (дробарки, млини), в якому можна подрібнити вугілля без втрати вологи.

Якщо є, то застосовують звичайну схему обробки проби: вугілля подрібнюють до  $-3$  мм, відбирають наважки для визначення вологи, вугілля, що залишилося, підсушують, подрібнюють до  $-0,2$  мм і скорочують до аналітичної проби.

Якщо ж при подрібненні вугілля може змінитися вологість проби, то застосовують спеціальну схему оброблення, суть якого полягає в тому, що підсушують всю пробу з одночасним обліком зміни маси, тобто з урахуванням втрати вологи в паливі.

Банку з пробою, що надійшла в лабораторію, зважують, рееструють, потім всю пробу повністю висипають на заздалегідь зважену деку, знову зважують і поміщують для вільного сушіння в лабораторії або ставлять в сушильну шафу. Оскільки підсушування проби суміщають в цьому випадку з визначенням зовнішньої вологи, вугілля доводять до повітряно-сухого стану. Повітряно-сухе вугілля подрібнюють до розміру  $-3$  мм, визначають в ньому вміст вологи і далі готують аналітичну пробу за звичайною схемою.

Як видно з наведених прикладів, в спеціальних схемах повністю зберігаються основні принципи відбору і обробки проб, викладені в цьому розділі.

#### 10.1.6. Підготовка проби до проведення аналізу. Загальні прийоми роботи при аналізі вугілля

При виборі тари для лабораторних і аналітичних проб слід дотримуватись наступних вимог:

а) тара повинна бути міцною, щоб забезпечити збереження проб при зберіганні і транспортуванні;

б) тара повинна бути герметично закритою, особливо ретельно, якщо проба призначається для визначення вологи вугілля;

в) об'єм тари повинен відповідати масі проби, тобто тара повинна бути заповнена не більш ніж на  $\frac{3}{4}$  свого об'єму, щоб була можливість ретельно перемішувати пробу; не допускається зберігати один екземпляр проби в кількох ємкостях.

Для зберігання лабораторних і аналітичних проб зазвичай використовують металеві, скляні або пластмасові банки з пришліфованими або гумовими пробками (бюкси). Банки забезпечують етикетками, причому одну етикетку прикріплюють на зовнішній поверхні банки, а іншу вкладають всередину. На етикетці вказують дані, які потім вносять до реєстраційного журналу (див. 10.1.5).

Приготовані для аналізу банки з аналітичними або лабораторними пробами струшують (механічно або вручну) для ретельного перемішування, повертаючи банку вгору, вниз і навколо своєї осі не менш ніж протягом 10 хв.

Незважаючи на таке перемішування проби, при її зберіганні відбувається сегрегація частинок і у верхній частині банки опиняються дрібні і легкі частинки, а в нижній – важкі і великі. Тому перш ніж відібрати наважку для аналізу, необхідно кожного разу ретельно на всю глибину перемішувати пробу.

Якщо необхідно пересипати частину вугілля в іншу банку, то простого перемішування вугілля виявляється недостатньо. Для збереження показності проби це можна зробити тільки шляхом квартування або вибірки.

При виконанні технічного аналізу різними методами користуються деякими загальними прийомами роботи, пов'язаними з узяттям наважок, точністю зважування і оцінкою результатів аналізу.

1. Вміст вологи в аналітичній пробі, доведеної до повітряно-сухого стану, є величиною постійною, тому визначення показників якості вугілля необхідно проводити саме з такої проби, тобто з аналітичної проби в повітряно-сухому стані.

Якщо аналітична проба не доведена до повітряно-сухого стану, то при зберіганні, а головне, в ході аналізу вологість такої проби змінюється, що вносить похибку до результату визначення. Подібні проби дозволяється аналізувати тільки за умови, що наважки для всіх визначень беруться в один день, по можливості швидко, причому при повторному визначенні тих же показників необхідно знову визначати вологу аналітичної проби.

Такий же нестійкий за вологою стан виникає, якщо аналітичну пробу висушити при 105-110°C до постійної маси і проводити аналіз із сухої проби. Безперервне зволо-

ження сухої аналітичної проби вологою повітря приводить до ще більших похибок при аналізі.

2. Перед кожним взяттям наважки пробу ретельно перемішують на всю глибину протягом кількох хвилин. По можливості наважку відбирають з різних місць проби.

3. Наважки зважують при розмірі зерен вугілля менше 3 мм з похибкою не більше 0,001 г, при розмірі менше 0,2 мм – з похибкою не більше 0,0002 г.

4. Результати, що отримують при технічному аналізі вугілля, повинні бути відтворюваними і правильними. Під відтворюваністю розуміють, що результати, які отримують при повторному (паралельному) визначенні, повинні бути близькі до перших. Відтворюваність характеризує метод аналізу і техніку його виконання.

Під правильністю аналітичного визначення розуміють, що різниця між отриманим результатом і дійсним вмістом визначуваної величини повинна бути мінімальною.

Поняття про «відтворюваність» стосується всіх без винятку методів технічного аналізу, незалежно від того, є визначувані величини відносними або абсолютними.

Поняття про правильність результатів стосується тільки тих методів аналізу, де величиною, яка визначається, є абсолютний вміст якого-небудь компоненту, наприклад, вміст сірки, вуглецю, водню, хімічний склад золи, теплоти згоряння. В цьому випадку для оцінки правильності отримуваних результатів використовуються стандартні зразки<sup>3</sup>.

5. Всі визначення при вуглехімічних аналізах, окрім зовнішньої вологи, проводять паралельно не менш ніж із двох наважок, щоб виключити грубі похибки, оскільки друга наважка є контрольною щодо першої.

6. За результат аналізу приймають середнє арифметичне значення з результатів двох паралельних визначень, якщо розбіжність між ними не перевищує допустимої межі, наведеної при викладі методики.

7. Якщо розбіжність між результатами двох паралельних визначень перевищує наведену в стандарті допустиму межу, то проводять третє визначення і за остаточний результат приймають середнє арифметичне з результатів двох найбільш близьких визначень в межах розбіжностей, що допускаються. Якщо ж результат третього визначення знаходиться в межах розбіжностей, що допускаються, по відношенню до результатів кожного з двох попередніх визначень, то за остаточний результат приймають середнє арифметичне з результатів всіх трьох визначень.

8. Допустимі межі розбіжностей аналітичних даних при паралельних визначеннях обов'язково наводяться в тексті стандарту або при будь-якому іншому викладі методики.

При цьому розрізняють допустимі розбіжності між результатами двох паралельних визначень, проведених в одній і різних лабораторіях. Перша величина відноситься до результатів, отриманих в одній і тій же лабораторії на наважках, узятих з однієї і тієї ж аналітичної проби. Друга величина відноситься до результатів, отриманих в різних лабораторіях на наважках, узятих з різних екземплярів аналітичної проби, приготовлених з однієї і тієї ж лабораторної проби або з різних екземплярів лабораторної проби.

<sup>3</sup> Стандартний зразок – еталон для хімічного аналізу, склад якого точно встановлено за рядом елементів; використовується для контролю хімічного елементного складу сировини та промислової продукції.



9. При визначенні зольності, виходу летких речовин, вмісту води і сірки допустима розбіжність встановлюється залежно від абсолютних значень показників, наприклад, чим вище зольність і вологість вугілля, тим більші розбіжності допускаються між паралельними визначеннями.

10. При визначенні показників технічного аналізу встановлена допустима розбіжність при визначенні в різних лабораторіях в 1,5-2 рази вища, ніж при роботі в одній лабораторії.

11. В основі техніки виконання вуглекімічних аналізів лежать загальні прийоми роботи, які застосовуються в кількісному аналізі.

## 10.2. Вода

Вміст води в ТГК пов'язаний як з генетичними чинниками торфо- і вуглеутворення і умовами залягання вкопного вугілля в надрах, так і зі способами їх видобутку, зберігання і переробки.

Вся вода, яка міститься в ТГК, що знаходяться в природних умовах залягання, називається природною ( $W_{пр}$ ). Воду, яка міститься у видобутому вугіллі, названо загальною водою ( $W_t$ ) або загальною робочою водою ( $W^r_t$ ).

При зберіганні вугілля на відкритому повітрі частина води втрачається за рахунок випаровування. Вода, що виділилася при цьому, називається зовнішньою ( $W_{ex}$ ), а та, що залишилася у вугіллі, – гігроскопічною ( $W_h$ ).

Внутрішня або гігроскопічна вода, називається також водою адсорбційною, лабораторною або водою аналітичної проби ( $W^a$ ).

Вкопне вугілля, з якого видалена зовнішня вода, називають повітряно-сухим, а якщо видалена і внутрішня вода, то вугілля називають абсолютно сухим.

Вміст зовнішньої води визначається за втратою маси наважки при сушінні вугілля при кімнатній температурі і нагріві в сушильній шафі до температури не більше 40 °C для бурого і не більше 50 °C для кам'яного вугілля. Крупність зерен не повинна перевищувати 20 мм, а маса проби не повинна бути меншою 500 г. Дека для сушки ставиться у витяжну шафу, в приміщення з вентиляцією, або сушильну шафу. Час від часу пробу перемішують і зважують доти, доки розходження між двома зважуваннями протягом двох годин буде не більше 0,3% первинної наважки для бурого вугілля і 0,1% для кам'яного. Тривалість сушки не повинна перевищувати 8 годин і тільки для бурого вугілля із загальною вологістю понад 30% вона може бути продовжена.

Для прискореного визначення зовнішньої води можна сушити пробу в сушильній шафі в атмосфері азоту при температурі 80 °C.

Вміст зовнішньої води (%):

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

де  $G_1$  – втрата маси при сушці проби, г;

$G$  – маса початкової проби, г.

Вміст гігроскопічної води (вода повітряно-сухого вугілля) визначається в

лабораторній пробі масою не менше 500 г, крупністю до 3 мм шляхом її сушки при 105-110 °С. Кам'яне вугілля сушать 60, буре 60 і антрацит 120 хв. Контрольна сушка триває 30 хв. до розходження не більше 0,1%.

Аналітичну пробу перемішують і з різної глибини з двох-трьох місць відбирають в заздалегідь зважені склянки наважки вугілля  $1 \pm 0,1$  г з точністю до 0,0002 г. Наважки вміщують в заздалегідь нагріту до 105-110 °С сушильну шафу і сушать буре вугілля протягом 60 хв., кам'яне вугілля і антрацит 30 хв. Контрольні просушення, тривалістю по 10 хв., проводять доти, доки різниця в двох подальших зважуваннях буде менше за 0,001 г.

Прискорений метод визначення масової частки вологи заснований на висушуванні вугілля при температурі  $140 \pm 5$  °С. Для визначення вологи аналітичної проби тривалість сушки для кам'яного вугілля, антрацитів і продуктів мокрого збагачення становить 5 хв., бурого вугілля 20 хв.

Взаємозв'язок між природою, стадією метаморфізму, складом вугілля і вмістом вологи спостерігається тільки в аналітичній пробі.

Вміст вологи в ТГК ( $W^a$ ) в залежності від походження і стадії вуглефікації складає:

в торфах до	30 – 45%;
у бурому вугіллі:	
гуміти	– від 5 до 25%,
ліптовіоліти	– 5-8%,
сапропеліти	– 4-8%;
у кам'яному вугіллі (Донецьке вугілля марок):	
Д	– до 9%,
Г	– до 5%,
Ж	– до 3,5%,
К	– до 2,5%,
ПС	– до 1,5%,
П	– до 1,0%,
А	– до 4,0%;
ліптовіолітах	– 1,5 – 3%,
сапропелітах	– до 2,5%,
горючих сланцях	– 4 – 5%.

У одному і тому ж вугіллі найбільшу вологість має вітриніт, найменшу – інтертиніт, екзиніт займає проміжне, близьке до інтертиніту, положення.

Кількість вологи у вугіллі (загальної, робочої, зовнішньої і аналітичної) має велике практичне значення, сприяючи або перешкоджаючи окисненню і самонагріванню, погіршуючи сипкість і викликаючи змерзання вугілля, знижуючи енергетичний ККД використання вугілля.

Вміст гігроскопічної вологи у вугіллі дозволяє судити про кількість полярних фрагментів. При перетворенні торфу на буре і кам'яне вугілля вміст карбоксильних і гідроксильних груп меншає, що веде до зменшення спорідненості вугілля до води (змочуваності вугілля).

### 10.3. Мінеральні компоненти і зольність вугілля

Різноманітність мінеральної частини ТГК і форм їх зв'язку з органічною масою викликає великі труднощі аналітичного визначення мінеральних компонентів в незмінному стані, в зв'язку з чим про вміст мінеральних речовин у вугіллі (М) доводиться судити не прямо, а за кількістю золи, що залишається після спалення наважки вугілля при вільному доступі кисню повітря. Золю, отже, називають твердий продукт повного окиснення і термохімічних перетворень мінеральної і органо- мінеральної частини ТГК.

Зольність вугілля визначається спаленням в стандартних умовах наважки в муфельній печі при температурі 800-830°C. Наважка  $1 \pm 0,1$  г вугілля відбирається з аналітичної проби у човник з попередньо зафіксованою вагою і зважується з точністю до 0,2 мг. При необхідності наважка вугілля може бути менша 1 г. У аналітичній пробі не повинно бути частинок, більших 0,2 мм.

Розрізняють повільне і прискорене озолення.

При повільному озоленні човник з пробією вміщують в холодну або нагріту до 300°C піч, а потім підіймають температуру у муфелі до 800-830°C і прожарюють при кінцевій температурі 1,0-1,5 години. Після прожарювання човники із золою виймають з муфеля, охолоджують до кімнатної температури і зважують. Контрольне зважування здійснюється після додаткового прокалювання протягом 30 хв. Різниця між двома зважуваннями не повинна перевищувати 1 мг.

Прискорене озолення з природною вентиляцією здійснюють в муфельній печі, нагрітій до 850-875°C. Човники з наважками встановлюють на пластинці близько до краю печі і витримують в цьому положенні 3 хв., а потім просувають в муфельну піч зі швидкістю 2 см на хв. і закривають дверцята.

Тривалість прокалювання при 800-830°C для кам'яного вугілля і антрацитів 35 хв. у човнику №2 і 25 хв. у човнику №3, для бурого вугілля відповідно 25 і 20 хв. Човник №2 має розміри: довжина – 85 мм, ширина – 14 мм, висота – 10 мм, човник №3 відповідно 105, 18 і 14 мм.

Прискорене озолення з подачею в муфельну піч кисню проводять аналогічно попередньому, тільки після закриття муфеля в нього подають кисень зі швидкістю 3 л/хв. Тривалість озолення при температурі 800-830°C для кам'яного вугілля і антрацитів 25 хв. (човник №2) і 20 хв. (човник №3), для бурого вугілля відповідно 15 і 10 хв.

Зольність аналітичної проби випробуваного вугілля (в %) обчислюють за формулою:

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

де  $m_1$  – маса прожареного човника, г;  $m_2$  – маса човника з паливом, г;  $m_3$  – маса човника із золою, г.

Зольність кожної проби визначають паралельно в двох наважках. Розходження, що допускаються, залежать від зольності.

Якщо вона нижча за 10%, то допускаються розходження між паралельними визначеннями в одній лабораторії 0,2%, в різних лабораторіях 0,3%, при зольності 10-20% –

0,3 і 0,4%; при зольності 20-25% – 0,4 і 0,5%; при зольності понад 25% – 0,5 і 0,7%.

Зольність аналітичної проби на суху ( $A^d$ ) і робочу масу в % перераховують за формулами:

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

де  $W^a$  і  $W^r$  – відповідно масова частка води в аналітичній пробі і робочій вологі в пробі, що випробовується, %.

У ряді робіт показано, що при визначенні зольності "солоного" вугілля з підвищеним вмістом лужних металів можуть виникати істотні помилки, за рахунок випаровування при температурах до 800-830°C основної кількості лужних металів і хлору. Рекомендується для визначення зольності такого вугілля проводити їх озолення при температурі 600°C протягом 3 годин.

Оскільки при озоленні твердих горючих копалин відбувається зміна хімічного складу мінеральної частини, внаслідок її розкладання і окиснення, то зольність вугілля відрізняється від вмісту мінеральної частини вугілля. Тому часто необхідно визначати, крім зольності, безпосередній вміст мінеральних компонентів. Для цього проби вугілля обробляються розбавленою соляною, а потім плавиковою кислотою, в яких розчиняється значна частина мінеральних компонентів, що містяться в ТГК. Випробування проводять за міжнародним стандартом ISO 602-74. З прикладу, наведеного в цьому стандарті, видно, що різниця між зольністю вугілля і масовою часткою мінеральних речовин ( $M^d$ ) у високозольному вугіллі може досягати 5%.

При визначенні зольності і масової частки вуглецю в органічній масі палива значний вміст карбонатів в мінеральній речовині може бути причиною похибок, оскільки при спаленні палива карбонати розкладаються і виділяють вуглекислоту. Масову частку  $CO_2$  в мінеральній речовині визначають ваговим і об'ємним методами за міжнародним стандартом ISO 925-75 або за ГОСТ 13455-76 шляхом розкладання карбонатів соляною кислотою і вловлювання  $CO_2$  в поглиначах або в газовимірчувальній бюретці.

Для виділення мінеральної частини вугілля останнім часом використовується спосіб окиснення органічних речовин вугілля в низькотемпературній (до 150°C) кисневій плазмі. В твердому залишку добре діагностуються практично всі основні мінерали, що містяться у вугіллі і бокових породах. Метод дослідження складу мінеральних домішок із застосуванням низькотемпературної плазми використовується тільки в науково-дослідних роботах.

Розробка і використання фізичних методів визначення вмісту мінеральних речовин у вугіллі пов'язані з вдосконаленням технології гірничого виробництва, методів збагачення і переробки палив. Сучасні методи контролю повинні забезпечувати експресність, показність об'єкта, що аналізується, можливість використання в різних технологічних процесах і передачі інформації в автоматичну систему управління підприємством. Фізичні критерії повинні бути ґрунтовані на відмінності властивостей органічної складової і мінеральних домішок. Такими критеріями можуть бути: густина, динамічний модуль пружності, міцність, природна радіоактивність вугілля і мінеральних домішок. На практиці найбільше поширення отримали фізичні методи, ґрунтовані на взаємодії вугілля і мінеральних домішок з потоками іонізуючих випромінювань різних

енергій. Як критерій оцінки в них звичайно використовують густину вугільної маси, вміст органічних речовин або різних мінеральних компонентів, а також поєднання вищезгаданих показників. Кількісно вони оцінюються шляхом реалізації різних схем взаємного розташування джерела випромінювання, детектора і проби.

Для аналізу аналітичних проб вугілля призначені прилади основані на зворотному відбитті рентгенівського випромінювання (наприклад, ЗАР-2-1).

Для аналізу проб вугілля лабораторної крупності (до 3 мм) може використовуватися прилад РКТ-1, що реєструє ослаблення гамма-випромінювання ізотопу  $^{241}\text{Am}$ .

Прилад БРА-9 призначений для одночасного визначення в аналітичній пробі мінеральних речовин і сірки при використанні відбитого розсіювання м'якого гамма-випромінювання від джерела  $^{55}\text{Fe}$  в поєднанні з реєстрацією флуоресцентного випромінювання заліза, що збуджується випромінюваннями ізотопу  $^{238}\text{Pu}$ .

Проби вугілля крупністю до 25 мм можна аналізувати приладом ЕАЗ. Вміст мінеральних речовин оцінюється за густиною потоку прямого гамма-випромінювання ізотопу  $^{241}\text{Am}$ . Прилад РАМ-1М призначений для аналізу вологості і вмісту мінеральних речовин в рухомому потоці вугілля крупністю до 13 мм шляхом реєстрації зворотного відбиття рентгенівського випромінювання.

Для безперервного контролю рядового вугілля в потоці розроблені установка ВСКЗ-1 і прилади 7 серій РКТП, в яких використані принципи ослаблення жорсткого гамма-випромінювання.

За походженням мінеральні компоненти прийнято поділяти на внутрішні, що утворилися з мінеральної частини первинних рослинних матеріалів, і зовнішні, що складаються з мінеральних частинок, принесених у торф або вугілля ззовні.

Відсутня виражена залежність між загальною зольністю і природою та ступенем вуглефікації ТГК. Зольність  $A^d$  практично для всіх видів ТГК коливається від 0,5 до 40%, для горючих сланців від 40 до 70-80%. У одному і тому ж пласті найбільшу зольність має інертніт, найменшу – вітриніт, а екзиніт займає проміжне положення.

#### 10.4. Вихід легких речовин

Найважливішою особливістю ТГК є здатність до термохімічних перетворень при нагріванні без доступу повітря, ступінь і глибина яких залежать при рівних умовах від природи, складу, структури і властивостей різновиду ТГК.

Вихід легких речовин є показником структурних особливостей складових частин викопного вугілля, оскільки характеризує кількість термічно нестабільних атомних угруповань, які відщеплюються при даній температурі. Визначення виходу легких речовин (V,%) необхідне для оцінки практичної цінності різних видів вугілля.

Цей показник важливий для оцінки властивостей енергетичного вугілля, як характеристика реакційної здатності і займистості палива, а також для коксівного вугілля оскільки він визначає вихід коксу і хімічних продуктів коксування.

Під час визначення виходу легких речовин необхідно суворо дотримуватись всіх умов методик, відображених в ГОСТ 6382-80 і міжнародному стандарті ISO 562-74, оскільки цей показник може помітно змінюватися при зміні умов дослідження.

Під легкими речовинами ТГК розуміють складну суміш всіх газів і пароподіб-

них продуктів, що утворюються і виділяються при нагріванні ТГК без доступу повітря до певної температури. Стандартом передбачений нагрів наважки вугілля (1 г) в фарфоровому тиглі з кришкою протягом 7 хв. в задалегідь розігрітій до  $850 \pm 25^\circ\text{C}$  муфельній або тигельній печі. Вихід летких речовин з аналітичної проби ( $V^a, \%$ ) визначається за різницею між масою початкової наважки вугілля і масою твердого нелеткого залишку з урахуванням вмісту в ньому води:

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

де  $G$  – маса палива, г;  $G_1$  – втрата маси палива при нагріванні, г;  $W^a$  – масова частка води в аналітичній пробі, %.

Вихід летких речовин на сухе та сухе беззолне паливо ( $V^d, V^{daf} \%$ ) обчислюють за формулами:

$$V^d = \frac{100 \cdot V^a}{100 - W^a}, \quad V^{daf} = \frac{100 \cdot V^a}{100 - W^a - A^a}.$$

Вихід летких речовин кожної проби визначають у двох наважках. Розходження між результатами не повинне перевищувати 0,5%, а при  $V^{daf} > 45\%$  допускається розходження до 1%.

Якщо масова частка діоксиду вуглецю карбонатів мінеральної речовини більша 2%, то розрахунок проводять за формулою:

$$V^a = \frac{100 - G_1}{G - W^a - \text{CO}_2^a}, \%$$

Відмінність у визначенні виходу летких речовин за ISO 562-74 в тому, що вихід летких речовин визначається при  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  в циліндричних тиглях з добре підігнаними кришками з тугоплавкого кварцу, платини або інших тугоплавких матеріалів.

Тверді нелеткі залишки, що утворюються з різних ТГК, характеризуються за зовнішнім виглядом. Розрізняють такі нелеткі залишки: порошкоподібний, неспечений, злиплий, слабкоспечений, спечений, сплавлений, неспучений, спучений, дуже спучений.

Властивості твердих нелетких залишків (NV), що утворюються при визначенні виходу летких речовин з ТГК тигельним методом, залежать від природи і стадії метаморфізму. З торфу, бурого вугілля і антрацитів утворюються неспечені, порошкоподібні тверді нелеткі залишки. З кам'яного вугілля неспечені тверді залишки дає пісне, часом – довгополуменеве вугілля. Кам'яне вугілля інших марок (Г, Ж, К, ПС і деякі Д) утворює корольки, які мають різні властивості за спеченістю, сплавленістю і спученістю. Сапропелітове і ліптобіолітове вугілля, особливо на кам'яновугільній стадії, як і малозольні горючі сланці (ГС), утворює неспучений, спечений тигельний кокс.

Абсолютно не спікаються інертиніти. Вітриніти утворюють тверді нелеткі залишки, у яких спеченість, сплавленість і спученість змінюються по кривій з максимумом для вугілля марок Ж і К. У пісному і довгополуменевому вугіллі, а також в антрацитах вітриніти не спікаються. Екзиніт у вугіллі марок Д, Г і Ж завжди утворює спечені тверді нелеткі залишки, часто сплавлені, але не спучені.

Таким чином, чим більше у вугіллі вміст вітриніту і екзиніту і менше інертиніту, тим спеченість краща.

Вихід летких речовин залежить від виду горючого первинного матеріалу і ступеня вуглефікації. Вихід летких речовин з торфу становить 65-75% на суху беззольну масу, з бурого гумусового вугілля 45-65%, сапропелітового 65-85%, ліптобіолітового 65-80% незалежно від ступеня вуглефікації.

Кам'яне вугілля Донбасу має вихід летких речовин від 45% у довгополуменевого до 9% у пісного вугілля, антрацитів – від 2 до 9%.

Для більш точного розділення антрацитів за виходом летких речовин визначають об'ємний вихід летких речовин за ГОСТ 7303-77. Визначення ведеться при  $900 \pm 10^\circ\text{C}$  протягом 15 хв. шляхом визначення кількості газу, що виділився під час випробування.

### 10.5. Сірка у вугіллі

Сірка у вигляді різних сполук у більших або менших кількостях міститься у всіх ТГК незалежно від їх природи і ступеня метаморфізму.

При спаленні вугілля виділяються сірчисті сполуки, які кородують обладнання, а також шкідливо діють на навколишнє середовище. Сірка коксу погіршує його якість як металургійної сировини. В домені вона переходить у чавун, надаючи йому крихкості і знижуючи якість сталі, що одержують з нього, оскільки зумовлює її червоноламкість.

У торфах вміст загальної сірки коливається від 0,5 до 2,5%, буре українське вугілля містить від 3 до 7% сірки, підмосковне буре гумусове вугілля – 1,5 – 7,9%. У вугіллі Донбасу вміст сірки змінюється від 0,5 до 9,3%, а в антрацитах від 0,6 до 6,3%. З урахуванням технологічної переробки кам'яне вугілля Донбасу за сірчистістю поділяють на 4 групи (табл. 2.13).

Таблиця 2.13 – Сірчистість кам'яного вугілля Донбасу

Номер групи	Назва груп	$S_t^d, \%$
I	Малосірчисте	Від 0,5 до 1,5
II	Средньосірчисте	Від 1,6 до 2,5
III	Сірчисте	Від 2,6 до 4,0
IV	Високосірчисте	Понад 4,0

Для розробки методів знесірчення вугілля важливо знати не тільки загальний вміст сірки в ньому, але і вміст різних сірчистих сполук. У твердому паливі розрізняють сірку органічну  $S_o$ , що входить до складу органічної маси палива, сірку сульфідну  $S_s$  і піритну  $S_p$ , в яку входять сульфідні і бісульфідні металів, сульфатну, яка знаходиться у вигляді сульфатів металів, і елементну сірку, яка присутня у вугіллі у вільному стані. Сума вказаних різновидів сірки складає загальну сірку  $S_t$ . Показник технічного аналізу – загальна сірка вугілля ( $S_t, \%$ ) – вказує на сумарний вміст сірки у всіх сполуках, перерахований умовно на елементну сірку (%) по відношенню до вугілля, що аналізується.

Згідно ГОСТ 8606-72 і ГОСТ 2050-75, прийнято три методи визначення масової частки загальної сірки у вугіллі: гравіметричний, алкаліметричне титрування і йодометричне титрування.

Гравіметричний метод оснований на поглинанні оксидів сірки, що утворюються при спаленні наважки палива, сумішшю Ешка, яка складається з магnezії і безводної соди, з утворенням сірчаноокислих солей магнію і натрію. Солі, що утворилися, розчиняють в гарячій воді і осаджують хлоридом барію в підкисленому соляною кислотою розчині. За кількістю сульфату барію обчислюють масову частку сірки. Міжнародний стандарт ISO 334-74 не має істотних відмінностей від описаного вище.

Прискорений метод визначення загальної сірки передбачає спалення палива при високій температурі (1250-1350°C) в струмені повітря або кисню. Сірчисті сполуки, що утворюються при цьому, окислюються перекисом водню до сірчаної кислоти, яка титрується розчином лугу (перший спосіб) або розчином йоду (другий спосіб). Аналогічна методика наводиться в стандарті ISO 351-75.

За міжнародним стандартом ISO 157-75, сульфатна сірка визначається ваговим і об'ємним методами. Ваговий метод зводиться до розчинення сульфатів вугілля в соляній кислоті і осадження сульфат-іонів хлористим барієм.

При об'ємному методі визначення сульфатної сірки також розчиняють сульфати вугілля в соляній кислоті, однак кількість сірки знаходять шляхом титрування.

У міжнародному стандарті ISO 157-75 наведені два методи визначення масової частки піритної сірки у вугіллі.

Метод окислення оснований на визначенні вмісту заліза, пов'язаного з сіркою у вигляді  $FeS_2$ , виходячи з того, що при окисленні піриту азотною кислотою утворюються розчинні сульфати, за кількістю яких можна визначити вміст піритної сірки.

Метод відновлення заснований на відновленні піриту воднем до  $H_2S$ , поглинанні останнього ацетокислим калієм і йодометричному визначенні.

Масову частку органічної сірки визначають за різницею шляхом віднімання з  $S$  масової частки сульфатної, піритної і елементної сірки.

Науковий і технічний прогрес істотним чином відбився на методах аналізу. У приладах фірми *Leco* автоматично визначається вміст сірки у вугіллі, коксі і інших матеріалах за допомогою детектора інфрачервоного випромінювання і електронного мікропроцесора для обробки сигналу детектора. Разовий аналіз вугілля на сірку за допомогою приладів фірми *Leco* триває до 1-2 хв.

Інститут УкрНДІвуглезбагачення розробив золомір типу ЗАР, який рекомендований для визначення сірчистості вугілля рентгенометричним методом з необхідною для промисловості точністю.

## 10.6. Загальне поняття про груповий аналіз вугілля

Груповим аналізом називають розділення складних сумішей на групи речовин, що мають однакові або близькі властивості по відношенню до дії хімічних реагентів.

Розділення вугілля на складові частини за допомогою **групового** аналізу застосовують для того, щоб перевести частину органічної маси в розчинний стан, оскільки розчини навіть складних сумішей легше піддаються комплексному дослідженню. Крім чисто наукових цілей, груповий аналіз використовується при технічному аналізі для характеристики хімічного складу вугілля і оцінки його придатності для виробництва. Це пов'язано з тим, що принцип розділення за розчинністю лежить в основі промисло-



вої переробки вугілля для отримання гірського воску, вуглелужних реагентів і гуматів.

Суть групового аналізу полягає в тому, що вугілля послідовно обробляють розчинниками або хімічними реагентами і визначають масу речовини, що перейшла в розчин (вихід). Як розчинники і хімічні реагенти в груповому аналізі вугілля застосовують: воду, різноманітні органічні речовини (толуол, бензол, етиловий спирт, піридин тощо), розчини кислот і лугів. Обробку твердих палив розчинниками і хімічними реагентами називають загальним терміном – розчиненням або екстракцією. Механізм дії цих речовин на вугілля різний. Хімічно нейтральні органічні розчинники (наприклад, толуол, бензол) можуть витягувати і розчиняти частину з складної суміші органічних речовин, якою є вугілля. Хімічно активні розчинники (піридин, кислоти і луги) вступають в хімічну взаємодію з органічною масою вугілля, яка супроводжується розривом найбільш доступних і слабких зв'язків в молекулах, і в розчин частково переходять продукти розкладання органічної маси.

Відома велика кількість схем групового аналізу для різних видів палива відповідно до особливостей їх складу і властивостей. Найбільше значення має груповий аналіз бурого вугілля, оскільки значна частина органічної маси бурого вугілля може бути переведена в розчинений стан, а екстракти, які при цьому одержують, знаходять практичне застосування.

Найбільш поширена схема групового аналізу бурого вугілля складається з двох етапів. Перший – обробка бурого вугілля органічними розчинниками. Суміш речовин, витягваних з вугілля органічними розчинниками, називають бітумами. Другий – обробка залишку після витягання бітумів (дебітумінованого вугілля) водними розчинами лугів. Суміш кислих речовин біохімічного перетворення вищих рослин, які витягують з палив водними розчинами лугів, називають гуміновими кислотами. Залишок після витягання бітумів і гумінових кислот називають залишковим вугіллям.

## 11. Елементний склад ТГК

При елементному аналізі ТГК визначають С, Н, О, N і  $S_{орг.}$ , а також іноді фосфор і деякі інші елементи, які входять до структури складних органічних речовин, а не знаходяться в ТГК у вільному стані.

За вмістом вуглецю судять про енергетичну цінність вугілля. Водень є другим за важливістю після вуглецю елементом органічної маси. Він входить до складу різних органічних сполук. Його можна знайти і в кристалічній воді деяких мінералів неорганічної частини вугілля. Азот і кисень є баластними складовими вугілля, яке використовується як для енергетичних цілей, так і для термічної переробки.

У відповідності зі стандартом ISO 625-75, для одночасного визначення вмісту вуглецю і водню використовується метод Лібіха, в якому наважка ТГК спалюється в струмені кисню. Продукти неповного згоряння, котрі утворюються, доокиснюють розжареним оксидом міді до  $CO_2$  і  $H_2O$ , за масою яких шляхом перерахунку визначають вміст вуглецю і водню.

Прискорений метод визначення масової частки вуглецю і водню здійснюють за ГОСТ 6389-71. Як каталізатор використовують оксид міді або хрому. Порошкоподібний каталізатор розміщують в човнику з наважкою, де спалюють вугілля. За масою

вловлених продуктів окислювання ( $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ ) розраховують вміст вуглецю і водню. Розходження, які допускаються між двома паралельними визначеннями, не повинні перевищувати 0,3% при визначенні вуглецю і 0,15% при визначенні масової частки водню.

Поправку на вміст вуглецю в мінеральних речовинах роблять при аналізі золи вугілля і горючих сланців.

Визначення вмісту азоту проводять методом Кьельдаля, за яким наважка вугілля, що досліджується, обробляється в колбі з тугоплавкого скла протягом 4-5 годин киплячою концентрованою сірчаною кислотою в присутності каталізатора (оксиду ртуті, йодиду калію, сульфату міді або ін.). Внаслідок цього весь вуглець і водень окислюються до  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ , а азот переходить в  $\text{NH}_3$ , який з надлишком кислоти утворює сульфат амонію. Останній розкладається потім в іншій колбі концентрованим лугом, а аміак, який утворюється, вловлюється титруванням сірчаною кислотою.

Визначення вмісту азоту можливе за стандартом ISO-333-75, згідно з яким наважка вугілля нагрівається з сірчаною кислотою в присутності каталізатора. Сірчано-кислий амоній, який утворюється, розкладається лугом, розчин переганяється з водяною парою, а аміак, що виділяється, поглинається борною кислотою, надлишок якої титрується сірчаною кислотою.

Визначення масової частки кисню за ГОСТ 2408.3-75 ґрунтоване на відновленні продуктів піролізу вуглецю палива в потоці аргону, окисненні отриманого при цьому оксиду вуглецю до  $\text{CO}_2$ , вловлюванні останнього і визначенні його кількості. Вміст кисню обчислюють за кількістю  $\text{CO}_2$ .

Частіше застосовують розрахунковий метод визначення кисню у вугіллі (ГОСТ 2408.3-75). Масова частка кисню визначається за різницею:

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

При масовій частці  $\text{CO}_2$  мінеральних речовин понад 2%:

$$O_d^a = 100 - W^a + A^a + (\text{CO}_2)_M^a + S_t^a + C^a + H^a + N^a, \%$$

Органічна сірка у вугіллі визначається за різницею розрахунковим методом:

$$S_o^a = S_t^a - S_{so}^a + S_p^a - S_{el}^a$$

ТГК різної природи і ступеня вуглефікації значно відрізняються між собою за елементним складом (табл. 2.14). В ряду гумітів з підвищенням ступеня вуглефікації найбільш різко змінюється вміст кисню: від 30-40% в торфах до 1% в антрацитах, тобто в 30-40 разів; в 2-5 рази меншає вміст водню (6,5-1,3%), а вміст вуглецю збільшується майже в 2 рази – від 53-62 до 98%. Отже, процес вуглефікації (метаморфізму) гумітів виявляється в таких перетвореннях їх органічної маси, внаслідок яких відбувається переважно видалення кисень- і воденьвмісних фрагментів і відносно підвищення за рахунок цього вуглецьвмісних структурних фрагментів.

В ряду сапропелітів від торфової стадії до більш зрілих спостерігається збільшення вмісту вуглецю (50-82%) і зменшення – кисню (25-7%). Закономірної зміни вмісту водню для сапропелітів різного ступеня вуглефікації не спостерігається (6-10%). Вміст водню в сапропелітах завжди в 1,5-2 рази більший, ніж у гумітах, що є характерною ознакою сапропелітового походження вугілля.

Таблиця 2.14 – Елементний склад ТГК різної природи і зрілості

Назва	Вміст %, на суху і беззолну масу				
	С	Н	О	S <sub>o</sub>	N
Деревина	49,7	6,1	44,0	0,1	0,1
<b>I. Гуміти</b>					
торфи	53-62	5,7-6,5	29-40	0,1-0,4	0,6-4,0
<i>буре вугілля:</i>					
землисте	63-72	5,5-6,5	18-30	1,2-1,5	0,6-0,8
щільне матове	67-75	5,0-6,5	15-27	1,0-2,0	0,5-1,2
<i>кам'яне вугілля Донбасу, марка:</i>					
Д	76-86	5,0-6,0	10-17	2,0-2,5	1,8
Г	78-89	4,5-5,5	7-16	1,0-1,5	1,7
Ж	84-90	4,0-5,4	5-10	1,5-2,0	1,6
К	87-92	4,0-5,2	3-8	1,5-2,0	1,5
ПС	89-94	3,8-4,9	2-5	1,5-2,0	1,4
П	90-95	3,4-4,4	1,6-4,5	1,5-2,0	1,2
антрацит (Донбас)	91-96	1,3-3,0	1-2	1,0-1,5	0,1-1,3
графіт	~100	Соті частки відсотка	-	-	-
<b>II. Екзиніти</b>					
піропісит	74-77	9-12	9-16	1,5	-
ліптовіоліти (для підмосковного бурого вугілля) спорові	73	6,0-7,0	16	3-4	0,54
кутикулові	72	6,0-7,0	18	2-3	0,67
рабдопісит	80	7,5	11,5	0,4	0,6
ліповецький і ткібульський ліптовіоліти	79	9,9	10,1	0,4	0,6
<b>III. Сапропеліти</b>					
сапропелі	49-60	6-9	24-41	0,3-0,31	2,0-5,7
балхашит	69-76	10-11	12-21	0,6-1,1	0,6-1,0
богхеда	72-78	9-10	9-16	2,0-3,0	0,7-1,0
сапропеліт Будаговський (басейн Іркутська)	70-77	8-10	10-20	0,7-0,9	1,0-1,6
сапропеліти (Іркутськ)	70-82	7-10	7-18	0,2-1,2	0,7-2,6
<b>IV. Група особливих видів ТГК</b>					
барзаські сапроміксити	78-86	7-10	3-12	0,1-2,3	0,1-0,8
гагат (кримський)	82,43	6,31	8,89	1,34	1,03
кероген горючих сланців волзький (кашпирський)	64-70	7-8	19-25	3,0-7,0	0,6-1,3
ленінградські	69-78	7-10	12-16	2,0-3,0	0,3-0,9
естонські(кукерсити)	77-79	9-10	11-13	1,0-2,0	0,2-0,6

Екзиніти містять більше водню, ніж гуміти, і за цим показником мало відрізняються від сапропелітів.

Вміст азоту зі зростанням ступеня вуглефікації гумітів знижується з 1,8 до 0,1% у вугіллі Донбасу, однак це правило не поширюється на кам'яне вугілля Кузбасу, вміст азоту в якому коливається від 1,34 до 3,02%. У сапропелітах вміст азоту знаходиться в межах від 0,5 до 6%.

Петрографічні інгредієнти також відрізняються за елементним складом. У одному і тому ж вугіллі найбільша кількість вуглецю міститься в інертиніті, а у вітриніті і екзиніті його вміст практично однаковий. З підвищенням ступеня вуглефікації вміст

вуглецю більш різко підвищується у вітриніті, а менше – в інертиніті. Зі збільшенням ступеня вуглефікації вміст вуглецю у вітриніті і інертиніті зближується, але навіть в антрацитах не співпадає.

Найбільша кількість водню в одному і тому ж вугіллі міститься в екзиніті, а найменша – інертиніті, найбільшу кількість кисню містить вітриніт, а найменшу – інертиніт.

Загальний вміст фосфору у вугіллі невеликий: в Донбасі від 0,007 до 0,062%, в Кузбасі – до 0,12-0,17%. Фосфор додає металу холодноламкість – підвищену крихкість при кімнатній і більш низьких температурах.

Фосфор присутній в невеликій кількості в кам'яному вугіллі. Він майже повністю переходить в кокс під час процесу коксування, що є дуже небажаним явищем. Враховуючи те, що головним джерелом фосфору є кокс, з якого фосфор майже повністю переходить у метал під час процесу доменної плавки, а також ту обставину, що фосфор є шкідливою домішкою в металі, його вміст у коксі нормується ( $\leq 0,015\%$ ). Саме тому велике значення має підбір шихти з врахуванням вмісту фосфору у вугіллі.

Це примушує шукати можливості зниження вмісту фосфору у вугіллі за рахунок його збагачення, вибирання породи та вуглистого сланцю, видалення пилу. При цьому в кожному окремому випадку необхідне детальне дослідження для вирішення питання про можливість зниження вмісту фосфору у вугіллі, оскільки до теперішнього часу не встановлені закономірності його розподілу.

Германій є одним із найважливіших матеріалів, які забезпечують розвиток сучасної техніки напівпровідникових приладів.

Спочатку германій, який є розсіяним елементом, отримували в основному з відходів інших виробництв (наприклад, із побічних продуктів при виплавці цинку) та із власне рудних (дуже рідкісних і мало потужних) родовищ мінералів, які містять цей елемент. В зв'язку з бурхливим розвитком напівпровідникової техніки попит на германій різко підвищився, почалися інтенсивні пошуки джерел його отримання. Виявилось, що головним сировинним джерелом германію може бути викопне вугілля.

Германій у вугіллі поширений дуже нерівномірно. Значно відрізняються за середнім вмістом германію окремі пласти і ділянки родовищ, родовища в цілому, басейни і крупніші регіони. Серед вугілля різних стадій метаморфізму найбільш багатим на германій, як правило, є вугілля найменш метаморфізоване. Дуже нерівномірно поширений германій в речовині вугілля. Більшість дослідників вважає, що він пов'язаний із органічною частиною вугілля. Головними носіями германію є первинні неокиснені компоненти органічної частини вугілля – вітрен, основна геліфікована маса. Найчастіше германій пов'язаний з компонентами групи вітрени. В пробах бурого й кам'яного вугілля всіх досліджених родовищ максимальний вміст германію спостерігається у фракціях, найбільш багатих на вітрен. Вміст германію в них є максимальним як в перерахунку на золу, так і на вугільну речовину.

## 12. Фізичні властивості вугілля

Під фізичними властивостями твердих тіл розуміють їх специфічну поведінку при впливі певних сил і полів. Існує три основних способи впливу на тверді тіла, від-

повідні трьом основним видам енергії: механічний, термічний і електромагнітний. Відповідно виділяють три основних групи фізичних властивостей.

Механічні властивості пов'язують механічні напруження і деформації тіла, які відповідно до результатів широких досліджень механічних і реологічних властивостей твердих тіл, виконаних школою академіка П.О. Ребіндера, можна поділити на пружні, міцнісні, реологічні і технологічні. Крім того, при впливі на тверді тіла рідин або газів виявляються їх гідравлічні і газодинамічні властивості.

До термічних відносять властивості, які виявляються у вугіллі під впливом теплових полів, а до електромагнітних – властивості, які виявляються при впливі на вугілля електричних, магнітних полів і електромагнітних коливань. До електромагнітних властивостей умовно можна віднести радіаційні, котрі виявляються при впливі на вугілля потоків мікрочастинок або електромагнітних хвиль значної жорсткості (рентгенівські, гамма-промені).

Фізичні властивості вугілля зумовлені їх хімічним складом, структурою і надмолекулярною організацією.

### 12.1. Густина ТГК

Густина – одна з основних характеристик речовини. Чисельно дорівнює масі одиниці об'єму речовини.

Уявною густиною називається густина шматка ТГК з властивою йому вологістю, мінеральними домішками і повітрям, яке знаходиться в його порах.

Дійсною густиною називається густина твердої речовини ТГК, без повітря і нез'язаної води, тобто густина власне органічної речовини з мінеральними домішками.

Густиною органічної маси ТГК називають густину речовини ТГК з поправками на вміст у ній води, повітря і мінеральних домішок.

Густина органічної маси ТГК  $\rho^0$  (кг/м<sup>3</sup>) може бути розрахована за формулою:

$$\rho^0 = \frac{100 - M \cdot \bar{\rho} \cdot \rho_M}{100 \cdot \rho_M - M \cdot \rho}$$

де  $M$  – вміст мінеральних домішок, %;  $\rho$  – дійсна густина ТГК з мінеральними домішками, кг/м<sup>3</sup>;  $\rho_M$  – густина мінеральних домішок, кг/м<sup>3</sup>.

Густина вугілля закономірно змінюється з метаморфізмом. Густина сухого беззольного вугілля залежить від елементного складу і структури органічної речовини. Встановлена наявність мінімуму на кривій залежності густини вугілля від виходу легких речовин (або вмісту вуглецю) для зразків, які містять 85 – 86% вуглецю.

У залежності від вмісту вуглецю і водню густину органічної маси вугілля можна визначити за наступним рівнянням:

$$\rho^0 = 0,234 + 0,00291 \cdot C + 0,0533 \cdot H, \text{ кг/м}^3,$$

де  $C$  і  $H$  – вміст вуглецю і водню в сухому беззольному вугіллі, %.

Серед мацералів мінімальну густину має екзиніт, однак вона різко збільшується зі зростанням метаморфізму. Густина вітриніту змінюється у ряду метаморфізму за кривою з мінімумом при вмісті вуглецю 85-87%. Густина мікриніту вища, ніж у вітриніту і

змінюється у ряду метаморфізму так само, як у вітриніту. Інертиніт характеризується максимальною густиною, практично постійною в ряду метаморфізму. Дійсна густина кам'яного вугілля і антрацитів наведена в табл. 2.15 та на рис. 2.3.

Таблиця 2.15 – Дійсна густина вугілля і антрацитів

Марка вугілля		Густина $\rho$ , г/см <sup>3</sup>	Вихід летких речовин, мас. %
Довгополумене	Д	1,253 – 1,478	39 – 46
Газове	Г	1,264 – 1,483	33 – 39
Жирне	Ж	1,244 – 1,417	28 – 33
Коксівне	К	1,254 – 1,590	18 – 28
Піснувато-спікливе	ПС	1,242 – 1,532	9 – 18
Пісне	П	1,336 – 1,505	9 – 15
Антрацит	А	1,307 – 1,766	1,5 – 9

Зміна дійсної густини при нагріванні вугілля характеризується параболічною кривою, тобто дійсна густина більш активно росте на початковій стадії нагрівання. Уявна густина змінюється за кривою з мінімумом при температурах 500-525°C, що відповідає діапазону температур застигання пластичної маси.

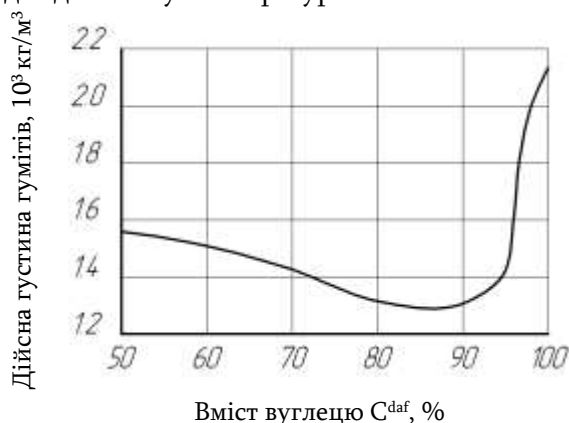


Рис. 2.3. – Залежність дійсної густини гумітів від вмісту вуглецю

Насипна густина  $\rho_n$  вугілля – це відношення маси частинок до одиниці зайнятого ними об'єму з урахуванням об'єму пор і проміжків між частинками. Вона залежить від гранулометричного складу, форми шматків або частинок, способу їх укладки, вологості і є змінною величиною. Найбільш істотно на густина впливає вологість. Зі збільшенням вологості вугілля до гігроскопічної його насипна густина росте неактивно, оскільки одночасно зі змочуванням відбувається набухання частинок, а коефіцієнт внутрішнього тертя частинок вугілля майже не змінюється. При подальшому підвищенні вологості вугілля насипна густина меншає внаслідок появи на поверхні частинок вологи, яка ніби розсуває частинки вугілля, і насипна густина досягає мінімуму, при якому спостерігається найменша рухливість (сипучість) частинок і пов'язане з цим зависання вугілля в бункерах, течках, на похилах. Подальше збільшення вологості викликає швидке зростання  $\rho_n$ , в основному внаслідок зменшення коефіцієнта внутрішнього тертя частинок, зумовленого появою значних прошарків вологи на їхній поверхні. Найбільше значення  $\rho_n$  характерне для вугілля з вологістю 0,5 – 2%, а мінімальне – вологістю 6 – 10%.

## 12.2. Фізико-механічні властивості

Основні фізико-механічні властивості вугілля:

а) пружність – здатність відновлювати свої первинні розміри після зняття навантаження;

- б) пластичність – здатність зберігати деформацію аж до межі текучості після зняття навантаження;
- в) твердість – здатність чинити опір пружним і пластичним деформаціям при місцевій силовій дії на поверхню тіла;
- г) міцність – здатність чинити опір руйнуванню під дією напружень;
- г) крихкість – здатність руйнуватися без помітного поглинання енергії;
- д) дробимість – властивість, що визначається сукупністю твердості, в'язкості і тріщинуватості;
- е) тривкість – умовне поняття, яке символізує сукупність механічних властивостей і виявляється в різних технологічних процесах при видобутку і переробці вугілля.

Є невелика кількість робіт по визначенню пружних властивостей вугілля, однак результати, отримані різними дослідниками при застосуванні статичних і динамічних методів, суттєво відрізняються. Наприклад, значення модуля Юнга, отримані статичним методом, менші на порядок, ніж значення, отримані динамічним методом.

Відношення констант пружності для гомогенної пружної речовини, визначених статичним і динамічним методами, за законами термодинаміки повинне дорівнювати відношенню теплоємності при постійних тиску і об'ємі, а оскільки для твердих тіл воно приблизно дорівнює одиниці, то обидва методи мають давати ідентичні результати. Різниця в значеннях констант пружності в цьому випадку може бути пояснена наявністю капілярних тріщин, які є в зразку вугілля, і завдяки яким вугілля має більшу деформаційну здатність, ніж слід би чекати за його істинною константою пружності, так що статична константа буде занижена. Для виключення помилок при вимірюваннях рекомендується провести їх при великих частотах і отриману при цьому динамічну константу приймати за істинну або визначати модуль пружності одних і тих же зразків різними методами.

Потрібно зазначити, що у всіх випадках спостерігається єдина закономірність зміни пружних властивостей в ряду вуглефікації. У молодого вугілля вона росте, досягаючи максимуму у неспікливого кам'яного вугілля, потім різко падає на стадії коксівного вугілля, і знов різко зростає у вугілля із вмістом вуглецю понад 90%. Такий характер зміни пружних властивостей в ряді вуглефікації свідчить про наявність кількох етапів в зміні структури і надмолекулярної організації вугілля. Детально взаємозв'язок між пружністю, структурою і надмолекулярною організацією вугілля буде розглянуто нижче.

Зміна пластичності вугілля в ряді вуглефікації зворотно пропорціональна зміні пружності. Крихкі речовини, до яких можна віднести вугілля, схильні до пластичної деформації без руйнування при великому ізотропному тиску і анізотропних напруженнях.

Існує велика кількість методів і показників, що характеризують твердість вугілля, його опір деформаціям. Найбільший інтерес становить вимірювання мікротвердості визначенням твердості малих поверхонь, що дуже важливо при дослідженні неоднорідного вугілля. Визначаючи мікротвердість методом вдавлення, можна також отримати пластичні відбитки, уникаючи їх розтріскування. Для вимірювання мікротвердості рекомендований метод за ГОСТ 21206-75.

Результати досліджень за цим методом показали, що крихка речовина вітрену більш тверда, ніж крихкий і більш неоднорідний дюрен. Буре вугілля має найменшу мікротвердість, яка росте по мірі вуглефікації від 60 МПа у підмосковного вугілля до 166 МПа у блискучого челябінського вугілля. Серед кам'яного вугілля найменшу мікротвердість має довгополуменеве вугілля (140-180 МПа), у газового вугілля вона помітно росте. Мікротвердість вугілля марок Ж, К, ПС приблизно однакова, а при переході до пісного вугілля і антрацитів вона різко підвищується, складаючи в середньому у перевірених зразків антрацитів 900 МПа.

Мікротвердість вітриніту в ряду від бурого вугілля до антрацитів зростає в 5 разів, причому найбільше вона росте на стадії пісне вугілля – антрацит.

У мікрокомпонентів групи інертиніту мікротвердість в ряду вуглефікації змінюється менше, але на одній стадії вуглефікації може змінюватися в межах від 300 до 800 МПа. Компоненти групи екзиніту мають невелику мікротвердість, яка коливається від 130 до 240 МПа.

На кривій зміни мікротвердості в ряду вуглефікації є максимум при вмісті вуглецю 84% і мінімум при вмісті вуглецю 90%, тобто вони відповідають аналогічним перегинам на кривій зміни констант пружності. Антрацити із вмістом вуглецю близько 93% наділені властивостями ідеальних пластиків.

Для підвищення точності і надійності при визначенні мікротвердості застосовується метод склерометрії – вивчення ширини смуги деформації при дряпанні поверхні індентором, що переміщується. Переваги цього методу полягають у підвищенні точності і надійності при вимірюванні лінійних розмірів деформованої зони, а також можливості використання індентора з ромбічною основою як для вивчення мікротвердості, так і її анізотропії.

Міцність з практичної точки зору є найбільш важливою фізико-механічною властивістю вугілля, бо вона характеризує руйнування при видобуванні, транспортуванні, дробимість при технологічному подрібненні і пилоутворювальну здатність. Міцність визначається різними методами за результатами випробування вугілля в різних пристроях для дроблення (подрібнення). За рубежом найбільш відомі «випробування на здатність до подрібнення кульовим млином» і метод Хардгроуе, які прийняті як стандартні. У цих методах застосовується млин для тонкого подрібнення з регульованою швидкістю обертання. Міцність мінімальна при вмісті вуглецю 89-90%. Як вказувалося вище, в цьому ж діапазоні вугілля має мінімальне значення мікротвердості.

При вивченні вугілля Донбасу встановлено, що міцність, визначена за методом копра, змінюється з мінімумом в зоні коксівного вугілля. При переході від вугілля, що спікається, до пісного і антрацитів міцність зростає майже в 13 разів. Коливання міцності ізометаморфного вугілля значні, що пояснюється впливом генетичних чинників. Так, у пісного вугілля і антрацитів велика механічна міцність відповідає маловідновленому вугіллю.

Дослідження міцності окремих петрографічних інгредієнтів показало, що найміцнішим є напівматове щільне вугілля дюренового типу. Менша міцність напівматового зернистого вугілля пов'язана з менш однорідною будовою. Значно менш міцним виявилось блискуче вугілля, складене вітреном і клареном, що пояснюється крихкістю його блискучих інгредієнтів.



При визначенні опору розтисканню встановлено, що більш міцним є матове дюренове вугілля. Фюзен має найбільшу крихкість, кларен і вітрен займають проміжне положення.

Крихкість визначається здатністю твердих тіл руйнуватися при статичному навантаженні без помітної залишкової деформації (не більше 5%). Мікрокрихкість вугілля визначається за величиною глибини занурення індикатора в зразок вугілля, при якій не настає крихке руйнування. Для антрацитів показник мікрокрихкості змінюється від 0,5 до 1,05 мкм<sup>-1</sup>.

Таким чином, зміна механічних властивостей вугілля в ряді вуглефікації пов'язана з його структурними особливостями, молекулярною і надмолекулярною організацією.

### 12.3. Теплофізичні властивості

До показників, що характеризують теплофізичні властивості твердих тіл, належать теплопровідність, теплоємність, термічне розширення. Ці властивості вугілля досить детально вивчені.

Основні термічні коефіцієнти – теплопровідності, температуропровідності і теплоємності – пов'язані між собою рівнянням:

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

де  $a$  – коефіцієнт температуропровідності, м<sup>2</sup>/с;  $\lambda$  – коефіцієнт теплопровідності, Дж/(с·К·м);  $c$  – питома теплоємність матеріалу, Дж/(кг·К);  $\rho$  – густина матеріалу, кг/м<sup>3</sup>.

Вугілля і гірські породи за своїми тепловими властивостями наближаються до теплоізоляторів і являють собою неоднорідні тіла, що складаються з твердих інгредієнтів, рідинних прошарків і повітряних комірок. Коефіцієнт теплопровідності таких матеріалів є умовною величиною й іноді називається видимим коефіцієнтом теплопровідності.

Величина коефіцієнта теплопровідності вугілля визначається теплопровідністю власне вугільної речовини ( $\lambda$ ), її пористістю (P), зольністю (A), вологістю (W) і температурою системи (T).

Температурний коефіцієнт для вугілля позитивний, а зростання  $\lambda$  із збільшенням температури відбувається або за лінійним, або, при підвищених температурах, за квадратичним законом. Збільшення коефіцієнта теплопровідності вугілля і горючих сланців із зростанням температури пояснюється значною мірою сильним впливом променевого теплообміну і конвекції між поверхнями пор палива через газові комірки, що їх розділяють.

Приймаючи, що в певних інтервалах температур існує лінійна залежність коефіцієнта теплопровідності, можна записати

$$\lambda_t = \lambda_0 [1 + \beta (t - t_0)],$$

де

$$\beta = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\Delta \lambda}{\Delta t}, \text{ 1/град.}$$

Встановлено, що для вугілля різного ступеня метаморфізму в інтервалі температур від 20 до 100°C існує лінійна залежність  $\lambda$  від температури і  $\beta=0,002$  1/град.

Можна прийняти наступне середнє значення температурного коефіцієнта теплопровідності для різних інтервалів температур:

Інтервал температур, °С		0 -100	100 -300	300 -1000	0 -1000
Температурний коефіцієнт $\beta$ , 1/град.	Для засипок	0,002	0,0003	0,0010	0,0009
	Для ціликів	0,002	0,0003	0,0016	0,0014

Зростання коефіцієнта температуропровідності вугілля в інтервалі температур 0-200°C незначне, оскільки одночасно із збільшенням теплопровідності зростає і теплоємність вугілля. Збільшення коефіцієнта температуропровідності після 250-300°C пояснюється одночасним впливом збільшення коефіцієнта теплопровідності, зменшенням теплоємності і густини внаслідок збільшення пористості в процесі виділення летких.

Найменші значення теплопровідності і температуропровідності в ряді метаморфізму мають жирне і коксівне вугілля. Значення  $\lambda$  і  $\alpha$  збільшуються при переході до газового вугілля, з одного боку, до пісного вугілля і антрацитів – з іншого. Температуропровідність вугілля змінюється в ряді метаморфізму в значно меншій мірі, ніж теплопровідність.

При нормальних температурах теплопровідність вугілля змінюється від 0,10 до 0,13 Дж/(м·с·град.), а температуропровідність від  $1,0 \cdot 10^{-4}$  до  $1,8 \cdot 10^{-4}$  м<sup>2</sup>/с.

Теплопровідність вугілля підвищується із збільшенням виходу летких речовин  $V^{daf}$  і густини. Коефіцієнт теплопровідності вугілля різко збільшується з підвищенням вологості вугілля. У кам'яного вугілля при вологості 10% він зростає в 2,0-2,5 рази, у бурого вугілля таке зростання  $\lambda$  досягається при  $W_p=20-25\%$ .

Залежність теплопровідності від пористості дуже складна. Нижньою межею теплопровідності пористого матеріалу є 0,02 Дж/(м·с·град.), що дорівнює теплопровідності повітря.

Чим більший загальний об'єм пор і чим менші їх розміри, тобто чим дрібніші пори, тим нижчий повинен бути коефіцієнт теплопровідності при тій же насипній густині. Температуропровідність вугілля зменшується із зростанням насипної ваги.

Теплопровідність вугільних ціликів набагато вища, ніж теплопровідність дробленого вугілля. Гранулометричний склад дробленого вугілля впливає на його теплопровідність переважно тому, що при зміні його міри дроблення одночасно змінюється насипна густина.

Оскільки теплопровідність мінеральних компонентів вугілля значно вища за теплопровідність органічної маси, можна передбачити, що коефіцієнт теплопровідності вугілля повинен збільшуватися із зростанням його зольності.

Встановлено, що теплопровідність вугілля вздовж нашарування на 3-7% вища, ніж перпендикулярно нашаруванню. Теплоємність матеріалу визначається кількістю тепла, необхідного для підняття температури 1 г даного тіла з  $t_1$  до  $t_2$ . Вона характеризується питомою теплоємністю тіла:

$$\overline{c}_m = \frac{q}{t_2 - t_1},$$

де  $\overline{c}_m$  – середня питома теплоємність Дж/(кг·К);  $q$  – кількість тепла, необхідна для підвищення температури тіла від  $t_1$  до  $t_2$ , Дж/кг.

Якщо кількість тепла  $q$ , необхідна для нагрівання тіла від  $t_1$  до  $t_2$  не залежить від температури, то величина  $\overline{c}_m$  постійна. Однак у більшості випадків  $q$  залежить від температури, і ця залежність може бути представлена наступною емпіричною формулою:

$$q = at + bt^2 + ct^3,$$

звідси 
$$c_u = \frac{dq}{dt} = a + 2bt + 3ct^2,$$

де  $c_u$  – дійсна питома теплоємність тіла.

Для визначення теплоємності твердих тіл застосовується ряд способів, які можна поділити на три групи:

- а) метод змішування;
- б) методи, основані на вимірюванні швидкості нагрівання або охолодження;
- в) методи прямого визначення істинної теплоємності.

Згідно з теоретичними передумовами, питома теплоємність вугілля повинна меншати в ряді вуглефікації, якщо врахувати, що водень і вуглеводні мають більшу теплоємність, ніж графіт, до структури якого наближується вугілля при підвищенні ступеня метаморфізму.

Наприклад, теплоємність водню – 2,30, метану – 2,30, ацетилену – 1,63 і графіту – 0,84 кДж/(кг·град.). Залежність середньої питомої теплоємності вугілля при однаковій температурі від виходу летких речовин можна прийняти лінійною і виразити рівнянням:

$$c_t = A + BV^{daf}, \text{ кДж/кг·град.}$$

де:  $c_t$  – питома теплоємність вугілля при температурі  $t$ , °С;  $A$  і  $B$  – емпіричні коефіцієнти. В інтервалі температур 0 - 100°С  $A = 0,900 - 1,025$ ;  $B = 0,034 - 0,050$ .

Істинною питомою теплоємністю (далі просто теплоємністю) називається кількість теплоти, яку необхідно дати одиниці маси речовини, щоб підвищити її температуру на 1°С в певному температурному інтервалі; вимірюється вона в Дж/(кг·К). Для вимірювання теплоємності вугілля застосовуються спеціальні калориметри, що дозволяють проводити визначення при різних температурах.

Істинна питома теплоємність абсолютно сухого торфу складає 1,96 – 2 кДж/(кг·К). Вона залежить від типу торфу і ступеня його розкладу, проте залежить від його вологості, збільшуючись з її зростанням. В метаморфічному ряді гумітів теплоємність вугілля закономірно зменшується.

Петрографічні мікрокомпоненти гумітів володіють різною теплоємністю. Теплоємність вугілля лінійно зростає із збільшенням його вологості, оскільки як вільна, так і зв'язана волога мають значно більшу теплоємність, ніж органічна маса вугілля. Мінеральні компоненти, що містяться в ТГК, знижують теплоємність. Слід відрізнити істинну (рівноважну) і ефективну (уявну) теплоємність.

Теоретичний аналіз і обробка експериментальних даних дозволили встановити закономірність зміни теплоємності вугілля залежно від температури. В інтервалі температур від 0 до 250-300°C питома теплоємність вугілля зростає і, досягнувши максимуму при 270-350°C, вона меншає при подальшому підвищенні температури, наближаючись при 1000°C до теплоємності графіту.

Величини теплоємності вугілля Донбасу, отримані В. В. Померанцевим розрахунковим шляхом, наведені в табл. 2.16. Автор не проводив досліджень в діапазоні температур 0-300°C, тому з отриманих результатів випало збільшення теплоємності з температурою в цьому інтервалі (табл. 2.17).

Мінеральні домішки дещо знижують питому теплоємність вугілля, оскільки вони мають питому теплоємність  $c_{24-100}=0,80-0,84$  кДж/(кг·К), однак при зольності вугілля до 12% це зниження невелике (1-2%). Потрібно відмітити значне зростання (майже в 2 рази) теплоємності мінеральних включень в інтервалі температур 20-1000°C.

**Таблиця 2.16 – Істинна питома теплоємність вугілля, кДж/(кг·К)**

Досліджувані матеріали	Теплоємність, кДж/(кг·К)
Буре вугілля	1,12-1,19
Кам'яне вугілля Донбасу	
Довгополумене	1,15
Газове	1,13
Жирне	1,09
Коксівне	1,07
Пісчувато-спікливе	1,05
Антрацит	0,93

**Таблиця 2.17 – Теплоємність вугілля Донбасу, кДж/(кг·К)**

Температура, °C	Марка вугілля			
	Д	Ж	П	А
20	1,38	1,38	1,26	1,05
300	1,34	1,38	1,22	1,05
500	1,12	1,26	-	1,05
700	1,05	1,17	1,01	0,97
900	0,97	0,92	-	0,92
1000	0,86	0,86	0,92	0,86

Теплоємність коксу, отриманого з різного вугілля, мало коливається і становить  $c_{25-100}=0,837-0,840$  кДж/(кг·К). Зі зростанням температури теплоємність коксу росте, причому темп приросту рівний 0,0021 кДж/(кг·К) в інтервалі температур 50-475°C.

Коефіцієнт термічного розширення характеризує деформацію матеріалу під дією температури, яка пов'язана із зміною середніх відстаней між молекулами. У зв'язку з цим потрібно чекати, що він буде змінюватися в широких межах в ряді вуглефікації приблизно таким же чином, як і константи пружності.

Встановлено зниження коефіцієнта термічного розширення в ряді вуглефікації і анізотропний ефект при дослідженні теплового розширення вздовж і перпендикулярно нашарування, що з'являється у вугіллі із вмістом вуглецю 85% і зростає у антрацитів. Цей ефект виникає під впливом мікропористої системи у вугіллі, яка стає все більш анізотропною завдяки зростанню і орієнтації ароматичних ламелів.

#### 12.4. Електромагнітні властивості

У літературі широко розглянуті закономірності зміни електроопору, електризації, діелектричної проникності вугілля, а також результати дослідження вугілля методами електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) і ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Електризація твердих матеріалів може бути зумовлена електричними полями, механічними, фізичними і хімічними процесами. Аналізуючи дані природної електрозарядженості подрібненого вугілля, потрібно зазначити, що вугілля при подрібненні заряджається біполярно і асиметрично.

Вивчення електризації вугілля при його дробленні і розпилюванні на 170 основних шахтопластах Донецького, Кузнецького і Карагандинського басейнів, представлених всіма марками кам'яного вугілля від Д до А, з природною вологістю 0,2-9,9%, зольністю 1,1-55,5% і виходом летких речовин 2,5-41,9%, дозволило всебічно вивчити залежність електрофізичних властивостей від фізико-хімічних параметрів вугілля. Електрозарядженість зростає із збільшенням дисперсності вугільних зерен, що пояснюється підвищенням питомої поверхні електрично заряджених частинок. Збільшення вмісту мінеральних домішок у вугіллі приводить до зменшення зарядженості потоку аерозолу. Зростання числа парамагнітних центрів пропорційне підвищенню заряду на поверхні вугілля, що добре показано на прикладі жирного вугілля Донбасу. Вплив окисненості вугілля неоднозначний і залежить від ступеня вуглефікації.

Залежність питомої напруженості електричного поля вугільного пилу від ступеня вуглефікації носить параболічний характер з максимумом для вугілля середнього ступеня вуглефікації, який відповідає вмісту вуглецю 90%. Як вказувалося вище, таке вугілля має мінімальний показник мікротвердості за Віккергом і максимальний показник здатності до подрібнення за Хардгроуе. Це свідчить про те, що електризація поверхні частинок вугілля при руйнуванні є функцією їх структури. Диспергування вугілля приводить до виникнення потоку емісії електронів високої енергії (ЕЕВЕ), параметри якої залежать від структурних особливостей вугілля, що руйнується. Максимальні значення потоку ЕЕВЕ відповідають також вугіллю середнього ступеня вуглефікації, причому для вугілля марок Ж і К характерна також "післяемісія" (емісія після припинення механічного впливу), тривалість якої становить 1-4 хв. Зміна потоку ЕЕВЕ в ряді вуглефікації корелює з електризацією частинок для вугілля Донецького басейну. Оскільки електрони мають негативний заряд, то їх інтенсивна емісія з поверхні вугілля при диспергуванні пояснює позитивну електрозарядженість вугільних частинок.

Останнім часом робляться спроби використати електрофізичні властивості вугілля для їх генетичної промислової класифікації.

Як вказувалося вище, відновленість вугілля визначають непрямими хімічними, фізичними і петрографічними методами. Запропоновано прямий електрохімічний метод, основу якого складають вимірювання масштабів реакцій окиснення і відновлення органічної маси вугілля реагентами, що утворюються при пропусненні постійного електричного струму через електрохімічний осередок, заповнений пробою, що досліджується, змочений електролітом, а також реакцій окиснення і відновлення, що протікають за рахунок електронного обміну на електродах у разі молодого кам'яного вугілля.

Методичною основою для такого підходу є те, що (починаючи з газового вугілля, яке добре спікається, кінчаючи пісним) відновлене вугілля має більшу реакційну здатність по відношенню до окиснюючих агентів, ніж маловідновлене, а довгополумене і молоде газове відновлене вугілля мають знижену окиснюваність молекулярним киснем внаслідок меншого вмісту в них кисеньвмісних функціональних груп в порівнянні з маловідновленим.

Для розподілення антрацитів на групи рекомендований показник критичної напруженості електричного поля  $E_k$ , який визначається зняттям вольт-амперної характеристики антрацитів на зразках-монолітах. У поєднанні з показниками ступеня вуглефікації антрацитів, він дозволяє виділяти антрацити, придатні для виробництва термографіту з унікальними електричними і антифрикційними властивостями.

Між металами (провідниками) з провідністю  $10^4$ - $10^5$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> і діелектриками з провідністю  $10^{-10}$ - $10^{-15}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup> знаходиться великий клас напівпровідників з провідністю  $10^{-2}$ - $10^{-10}$  Ом<sup>-1</sup>·см<sup>-1</sup>. До останніх належить оксиди, сульфіді, селеніди, до них же можна віднести антрацит, буре і кам'яне вугілля, горючі сланці.

На зміну електричного опору найбільше впливає температура. При зміні температури від 0 до 900°C питомий опір вугілля звичайно змінюється від  $10^9$ - $10^{12}$  Ом·см до 10 Ом·см.

При температурі від 0 до 200°C опір кам'яного вугілля знижується поступово, опір бурого вугілля і горючих сланців від 0 до 50-100°C різко знижується, а потім до 200°C збільшується. Цей перегин кривої зумовлений наявністю в останніх великої кількості вологи, яка до 50-100°C сприяє збільшенню електропровідності. При більш високих температурах по мірі видалення вологи опір зростає, досягаючи найбільшого значення при температурі близько 200°C. друга ділянка від 200 до 800°C характеризується найбільш різким зниженням опору, що змінюється у прямолінійній залежності.

У інтервалі температур 200-800°C залежність питомого опору різного вугілля від температури описується рівнянням:

$$\lg \rho = a - bt,$$

де  $\rho$  – питомий електричний опір при температурі  $t$ °C, Ом·см;  $t$  – температура, °C;  $a$  і  $b$  – постійні величини, що залежать від матеріалу, що досліджується:  $a=11,2 \div 12,4$ ;  $b = 1,29 \cdot 10^{-2} \div 1,24 \cdot 10^{-2}$ .

Нарешті, на третій ділянці, при температурі понад 800°C, опір дещо падає.

Волога, що міститься у вугіллі, знижує його опір різною мірою в залежності від її кількості, наявності в ній мінеральних домішок і їх хімічного складу. Опір чистої води рівний приблизно  $10^7$  Ом·см, тобто значно нижчий за опір сухого вугілля і горючих сланців ( $10^9$ - $10^{10}$  Ом·см), тому присутність навіть чистої води впливає відчутним чином, а наявність у воді мінеральних домішок ще суттєвіше впливає на зниження електроопору.

Електроопір вологого бурого вугілля при кімнатній температурі становить  $10^4$ - $10^6$  Ом·см, а сухого від  $10^9$  до  $10^{11}$  Ом·см, вологість кам'яного вугілля дуже мало впливає на величину питомого опору.

Питомий електроопір підвищується з переходом від бурого до кам'яного вугілля і досягає максимуму на середній стадії вуглефікації ( $C^{daf} = 87\%$ ), а потім меншає із

зростанням ступеня метаморфізму, складаючи у антрацитів  $10^2$ - $10^3$  Ом·см.

Серед мацералів максимальний опір має вітриніт, мінімальний – фюзиніт. Окиснення вугілля приводить до значного зниження його опору при температурах до  $100^\circ\text{C}$ , коефіцієнт анізотропії кам'яного вугілля становить 1,73-2,55, антрациту 2,00-2,55. Нечисленні дослідження показали, що опір цілика і порошку вугілля практично співпадають. Питомий електричний опір зростає із збільшенням зольності.

### 13. Хімічна будова твердих горючих копалин

Складністю хімічного складу і будови вугілля, що є природною високомолекулярною сполукою, зумовлюється необхідність застосування для визначення його молекулярної структури і надмолекулярної організації комплексу фізичних, фізико-хімічних і хімічних методів дослідження. Найбільш повну характеристику будови вугілля дає комплексне використання рентгеноструктурного аналізу, електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії, електронного парамагнітного резонансу, порометрії, диелькометрії і класичних хімічних методів.

Розрізняють рентгенівський і оптичний рівень молекулярної структури і надмолекулярної організації (НМО). Цей розподіл пов'язаний з послідовністю рівнів, як конструкцій з структурних елементів наростаючої складності, і методами спостережень.

Метод рентгеноструктурного аналізу належить до прямих методів визначення структури речовини. Величина періоду повторюваності структурних одиниць визначає кутову область і інтенсивність розсіювання рентгенівських променів. Рентгенівська дифрактометрія проводиться під великими, під середніми і під малими ( $<6^\circ$ ) кутами.

Параметри молекулярної структури вугілля визначаються за результатами зйомки під великим і середніми кутами. Розраховується між'ядерна відстань ( $d_{002}$ ), розміри ароматичного ядра ( $L_a$ ), товщина пакету ( $L_c$ ) і текстура (орієнтація)  $T$ . Зйомки під малими кутами дозволяють розраховувати подовжні ( $L_{||}$ ) і поперечні ( $L_{\perp}$ ) розміри надмолекулярних утворень, розміри і форму молекулярних пор і об'єм середньої мікропори. Крім того, за даними рентгенівських зйомок можна визначити склад і кількість мінеральних складових.

За допомогою електронної мікроскопії (просвічування і сканування) можна визначити кристалографічну орієнтацію, топографію поверхні і склад зразка. Аналіз інфрачервоних спектрів вугілля дозволяє визначити вид і кількість функціональних груп і структурних фрагментів, що складають вугілля. За спектрами електронного парамагнітного резонансу визначають природу парамагнітних центрів і кількість неспарених електронів, які утворюють ці центри. Метод ядерного магнітного резонансу дозволяє визначити функціонально-груповий склад вугілля. За результатами елементного аналізу визначається показник ароматизації і число ароматичних кілець в статистичному вуглецевому ядрі.

У процесі розвитку хімії і фізики уявлення про будову вугілля зазнавали значних змін. Одні уявлення, в світлі нових отриманих даних, втрачали своє значення, інші ж продовжували розвиватися, перетворившись на основні напрями у вченні з каустобіології.

Останнім часом вугілля розглядається як високомолекулярна сполука. Були запропоновані моделі макромолекулярної будови вугілля. Допускалося, що макромолекули у вугільній речовині здатні створювати більші утворення за рахунок сил фізичного притягання. Основою запропонованих моделей макромолекулярної будови вугільного вугілля послужили дані його дослідження методом рентгеноструктурного аналізу.

Високомолекулярна структура вугілля, що включає ароматичні, гідроароматичні, гетероциклічні і аліфатичні фрагменти, а також функціональні групи, є загально-визнаною. На те, як пов'язані між собою ці фрагменти, як побудовані структурні одиниці, як відбувається їх зв'язування в просторову систему, немає єдиної точки зору. Центральним місцем в розшифровці структури вугілля є розвиток уявлень про структурні одиниці, встановлення їх будови для різного вугілля, міри однорідності, характеру взаємозв'язку як всередині макромолекул, так і між структурними елементами.

У вугіллі міститься вуглець у вигляді ароматичного вуглецю  $sp^2$ -гібридної форми і вуглецю з  $sp^3$ -гібридизацією. Загалом органічна маса вугілля може бути представлена у вигляді конденсованих ядер, в яких подвійні зв'язки C=C – ароматичні, а частина вуглецю, водню, кисню, азоту, сірки, інших гетероатомів утворюють бічні аліфатичні угруповання поблизу конденсованих ароматичних ядер. Наявність кисеньвмісних груп в аліфатичній частині органічної маси вугілля сприяє утворенню зв'язків органічної речовини вугілля з неорганічною частиною. Типи взаємодії можуть бути такі: по-перше, всі види адсорбційної взаємодії: електростатичні, – Ван-дер-Ваальсові, – сили міжмолекулярної взаємодії, водневий зв'язок, хемосорбція; по-друге, комплексоутворення (координаційний зв'язок); по-третє, утворення металоорганічних (елементноорганічних) сполук з включенням гетероатомів в гетероцикли або аліфатичні ланцюги (гомеополярний зв'язок). Крім того, утворюються поліестери, що підтверджується даними інфрачервоної спектроскопії.

Загалом, відносний вміст вуглецю в ряді метаморфізму збільшується за схемою:



Відносний вміст вуглецю (%) в структурних групах для вугілля з  $V^{daf}=28\%$  такий: C-OH – 1,8;  $CH_3$  – 7,6;  $CH_2$  – 12,0;  $CH_{ар}$  – 20,8;  $C_{ар}$ -  $C_{ар}$  – 57,8.

Уточнена структурна інтерпретація ІЧ-спектрів вугілля показує, що у вугіллі низького ступеня вуглефікації у внутрішніх фрагментах структури значний внесок кисеньвмісних груп, включаючи етерні і водневі зв'язки. Зі збільшенням ступеня метаморфізму меншає вміст кисеньвмісних груп, фрагменти структури стають більш однорідними і впорядкованими. Для вугілля середньої стадії метаморфізму характерні відносно короткі системи зв'язаних сполук.

У процесі метаморфізму йде перетворення різнохарактерних складових в структурі вугілля від компонентів, що мають нерозвинену систему сполучення і, містять багато кисню та аліфатичних фрагментів різних водневих зв'язків, до тривимірної однорідної структури з полісполученою системою великого розміру з мінімальним вмістом водню і гетероатомів. Виділяють три основних періоди структурування в процесі метаморфізму:

І період: до  $R_o=0,8\%$ . У цьому періоді каркас формують фрагменти з невисокою мірою сполучення і великим вмістом карбонільних груп. Вони пов'язані етерними мі-



стками і водневими зв'язками. Перетворення структури відбувається переважно за рахунок видалення кисеньвмісних фрагментів з каркасу і аліфатичної частини структури, що веде до накопичення ненасичених фрагментів, збільшення кількості і розмірів полісполучених систем.

II період:  $R_o=0,8-1,7\%$ . У цьому періоді утворюються більш однорідні каркасні структури за рахунок видалення кисню і руйнування водневих зв'язків.

Збільшення кількості СН-зв'язків в ненасичених фрагментах зв'язків і збільшення кількості полісполучених систем відбувається за рахунок видалення кисеньвмісних фрагментів, деалкілювання і дегідрування фрагментів аліфатичної частини структури.

III період:  $R_o$  понад 1,7%. У цьому періоді завершується видалення і дегідрування аліфатичних фрагментів структури, досягає максимального значення вміст СН-зв'язків в ненасичених фрагментах. Кількість СН-зв'язків меншає, відбувається зшивку структурних фрагментів і утворюються С-С зв'язки.

У роботах В.І.Касаточкіна, Ван-Кревелена органічна вугільна речовина представляється у вигляді сукупності пачок конденсованих ароматичних ядер, бічні неароматичні групи яких, що включають кисень, азот, сірку і інші гетероатоми, хімічно зв'язують сусідні пачки в просторовий полімер. При вуглефікації відбувається заміна в бічних радикалах вуглецю кисневих місточкових зв'язків вуглець – вуглецевими зв'язками.

Однією з найбільш вірогідних можливостей утворення просторових шарів є асоціація молекул міжмолекулярними водневими зв'язками фенольних груп. Кисень гідроксильних груп, розташовуючись компланарно ароматичному ядру, забезпечує їх асоціацію в плоскі і досить жорсткі групи у вигляді єдиного плоского шару. Взаємодія між шарами приводить до утворення пачок паралельних шарів з міжшаровою відстанню, що визначається розмірами контактуючих між собою вуглецевих радикалів молекулярних ядер сусідніх шарів асоціатів. Частина ж ядер, що не містять фенольні гідроксили, утворює пачки, до складу яких входять індивідуальні ароматичні ядра, що взаємно орієнтуються.

Молекулярні фрагменти вугілля у вигляді ароматичних ядер зі зв'язками  $sp^2$ -гібридної форми і аліфатичних фрагментів структури з  $sp^3$ -гібридною формою зв'язку утворюють в комплексі пакетні сполуки, що характеризуються параметрами  $L_a$  і  $L_c$  і є первинними елементами збирання надмолекулярної організації викопного вугілля.

На сьогодні сформовані уявлення про органічну масу вугілля (ОМВ), як про самоасоційований мультимер з тривимірною організацією, в якому внутрішньо-молекулярні зв'язки валентного типу, а макромолекули (і олігомери) сполучені між собою зв'язками невалентного характеру, причому основну роль грають електрондонорно-акцепторні (ЕДА) взаємодії різних типів:  $\sigma$ - $\pi$ -комплексів,  $N$ - $\pi$ -комплексів,  $\pi$ - $\pi$ -комплексів, наприклад, амінів, етеру, сульфатів з ароматичними і неграничними угрупованнями або металоорганічними сполуками.

Міцність ЕДА-взаємодій коливається в межах 2-14 кДж/моль. ЕДА-взаємодії особливо сильні у вугіллі, що містить різні функціональні групи (кислотні А-фрагменти: С-ОН, СООН, SH, NH; основні В-фрагменти: N, C=O, -S-, -O-, (NH), (SH), а також вуглець з різною мірою гібридизації валентних орбіталей. Тому чим більше чи-

сло гетероатомів в ОМВ, тим ймовірніше утворення ЕДА-взаємодій. Істотну роль в міжмакромолекулярних зв'язках відіграють водневі зв'язки.

Зі зростанням ступеня вуглефікації протікають реакції, що приводять до евакуації кисню і водню з ОМВ у вигляді CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> і H<sub>2</sub>O. Макромолекули укрупнюються, росте ароматичність, а ЕДА-взаємодія між паралельними вуглецевими ядрами забезпечується за рахунок обміну  $\pi$ -електронами і ван-дер-Ваальсових зв'язків.

Як гіпотеза про структуру вугілля сформульована концепція самоасоційованого мультимеру, якому властивий просторовий і енергетичний розподіл донорних і акцепторних ділянок структури. Згідно з цією концепцією, органічна маса вугілля складається з набору олігомерів, сполучених між собою численними зв'язками невалентного характеру. Основну роль серед них грають ЕДА-взаємодії і водневі зв'язки. Окремі структурні блоки можуть мати різний набір ділянок, що виявляють ЕД-властивості (В-центри, що містять основні групи) і ЕА властивості (А – центри, що містять кислотні групи).

Представлення структури вугілля як самоасоційованого мультимера не виключає наявності в органічній масі відносно неміцних валентних зв'язків в етерних і метиленових місточках. Такого роду зв'язки знаходяться всередині структурних одиниць, об'єднаних в мультимер ЕДА-взаємодіями.

#### 14. Гумінові кислоти, бітуми, гірський віск

Слабкі водні розчини лугу витягують з торфу і бурого гумусового вугілля групу речовин, що носять загальну назву гуматів солей гумінових кислот (ГК). На свіже кам'яне вугілля і антрацити луги практично не діють, що свідчить про відсутність в них фрагментів з кислотними функціями. Реакція з лугами часто застосовується для визначення до якого – бурого чи кам'яного – належить досліджуване вугілля (реакція Е.Донаба), а також для визначення ступеня окиснення кам'яного вугілля.

**Гумінові кислоти** – неплавкі аморфні темнозбарвлені речовини, що входять до складу органічної маси торфу, бурого вугілля, ґрунту. Їх властивості змінюються в широких межах. Молекулярна маса у водних розчинах коливається від 1000 до 1400, а кількість функціональних груп перебуває в таких межах: карбоксильні – до 4, гідроксильні – до 4, карбоніли – 1, етерні групи – до 2, подвійні зв'язки -1.

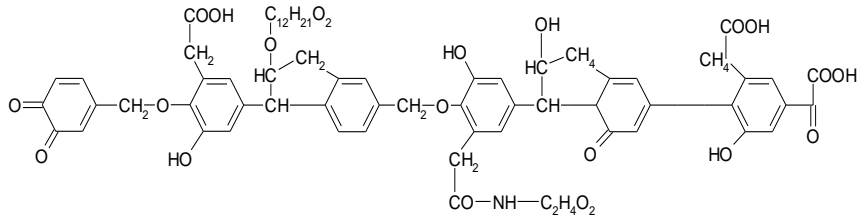
Характеристики гумінових кислот істотно залежать від стадії метаморфізму горючої копалини, з якої вони виділені.

У порівнянні з торф'яними, в гумінових кислотах бурого вугілля і виділених з кам'яного вугілля, що окиснилося внаслідок тривалого контакту з повітрям (вивітреного), більше вуглецю й менше водню, менше співвідношення Н/С, немає або мало метоксильних груп, менше гідроксилів, але більше хіноїдних груп і парамагнітних центрів (ПМЦ). Серед кисеньвмісних функціональних груп переважають гідроксили, а на другому місці – карбоксильні групи.

Гумінові кислоти – це група природних темнозбарвлених кислот, що мають спільний тип будови, але є певні розходження, залежно від стадії вуглефікації, петрографічного складу й ступеня окиснення. За хімічною будовою це високомолекулярні, в основному ароматичні, оксикарбонові кислоти. На ранніх стадіях метаморфізму вони містять метоксильні групи. Основою їх структури є конденсовані системи, що вклю-

чають аліциклічні й ароматичні кільця, бічні ланцюги і функціональні групи при ядрі й у бічних ланцюгах. Фрагменти структури з'єднані між собою кисневими й метиленовими містками, а парамагнетизм зумовлений наявністю радикалів арильного або семихінонного типу, стабільність яких забезпечена присутністю полісполучених систем.

Найбільш обґрунтована модель будови гумінових кислот торфу:



Ця модель пояснює наявність значної кількості аліфатичних кислот у продуктах окиснювання гумінових кислот торфу. Припускається, що в гумінових кислотах бурого вугілля основою структури є система із двох-трьох ароматичних ядер, що включає гетероцикли, які містять кисень, азот і сірку, а гумусові кислоти вивітреного кам'яного вугілля мають більш конденсовану структуру й менше бічних ланцюгів.

Для вилучення гумінових кислот з торфу і бурого вугілля найбільше поширення отримав метод Е.Ердманна, за яким заздалегідь екстраговане сумішшю спирту з бензолом (1:1) буре вугілля в кількості 2-5 г обробляється в конічній колбі (800 мл) 1%-ним розчином NaOH при нагріванні протягом години на водяній бані і частому струшуванні. У випадку торфу проводиться також попередня обробка його водою і 2-5% HCl. Через добу з колби зверху відбирається піпеткою 200 мл прозорого розчину, який підкислюється надлишком соляної кислоти. В осад випадають гумінові кислоти. Їх відфільтровують через беззольний фільтр з фіксованою вагою, який промивається потім водою, висушується у вакуумі при температурі до 80°C і зважується. Вага гумінових кислот, за вирахуванням ваги золи, множиться на 4 і визначається вміст гумінових речовин в ТГК.

Визначення загального виходу гумінових кислот за ГОСТ 9517-76 полягає в обробці вугілля лужним розчином пірофосфорнокислого натрію з подальшою екстракцією гумінових кислот розчином їдкого натру при нагріванні, осадженні їх надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осаду.

Визначення виходу вільних гумінових кислот полягає в екстракції ГК з проби вугілля 4% розчином NaOH при нагріванні, подальшому осадженні їх надлишком соляної кислоти і визначенні маси отриманого осаду.

Вміст гумінових кислот в торфах і вугіллі коливається від 10 до 88%, причому з підвищенням ступеня вуглефікації бурого вугілля і з наближенням його до стадії кам'яного вміст ГК меншає.

Гумінові кислоти, що виділяються з різних торфів і вугілля, помітно відрізняються не тільки за виходом, але також за властивостями і складом, оскільки вони є сумішшю трьох груп речовин, схожих за їх реакцією зі слабкими лугами, але відмінних за розчинністю у воді і спирті. Частина ГК, розчинну у воді, називають **фульвокислотами**, нерозчинні у воді, але розчинні в спирті **гематомелановими**, а нерозчинні у воді і спирті **гумусовими кислотами**. У ГК торфу фульвокислоти складають від 5 до 18%, а в

ГК бурого вугілля 1-3%. Найбільш вивченими є гумусові кислоти, що кількісно переважають в суміші, а найменш – фульвокислоти.

Фульвокислоти виділяють разом з іншими ГК 1-2% розчинами лугів, але з лужних розчинів соляна кислота їх не осаджує і вони залишаються в кислому фільтраті. Водні розчини фульвокислот мають золотисто-жовтий або оранжево-жовтий колір, вміст вуглецю в них 44-50%, водню 5-6%.

Гематомеланові кислоти мають в розчиненому вигляді червонувато-коричневий колір, а в твердому вигляді це коричневі аморфні порошки, що містять близько 62% вуглецю, 3-6% водню і азот, молекулярна маса – 700-900.

Гумусові кислоти являють собою коричневі аморфні порошки, що розкладаються при нагріванні. Їх густина змінюється від 1,33 до 1,45 г/см<sup>3</sup> і закономірно збільшується з підвищенням зрілості торфу і бурого вугілля.

Розроблена принципова схема отримання безбаластних гуматів, яка включає стадії подрібнення до 3-6 мм, приготування 2% розчину луку, змішування лужного розчину з вугіллям, екстракцію гуматів, розділення суміші на тверду і рідку фази і упарювання розчину гуматів до отримання сухого гумату натрію.

У промисловому масштабі з бурого вугілля добувають гумат натрію, товарна назва – вуглелужний реагент ВЛР, який ефективно знижує в'язкість і стабілізує глинисті розчини при бурінні свердловин і особливо в складних геологічних умовах.

Розроблено два способи отримання ВЛР – мокрий і сухий. Промислове виробництво здійснюють за сухим способом, що вигідно відрізняється простотою апаратурного оформлення, невеликими капітальними вкладеннями і експлуатаційними витратами.

Давно помічено, що органічні розчинники і їх суміші здатні екстрагувати з твердих горючих копалин різні кількості речовин. Обробка здійснюється наступними методами:

- Обробка розчинниками при кімнатній температурі.
- Обробка розчинниками при температурах нижче за точку їх кипіння (за принципом екстрактора типу Сокслета).
- Обробка киплячими розчинниками або в їх парах (за принципом екстрактора Грефе або Грефе-Зайченка).
- Обробка розчинниками при температурі вище за точку їх кипіння під тиском (в автоклаві).
- Обробка при кімнатній температурі здійснюється шляхом безпосереднього контакту вугілля з розчинником в колбі або іншій посудині протягом певного часу.
- Обробка ТГК розчинниками в екстракторі Сокслета оснований на тому, що сконденсовані пари киплячого розчинника подають в гільзу з пробою ТГК, що досліджується, де холодний або теплий розчинник взаємодіє з нею, утворюючи розчин, який періодично або постійно перетікає по сифонній трубці в колбу екстрактора.

Екстрактор Грефе відрізняється тим, що ТГК в гільзі з фільтрувального паперу вміщується всередині колби, в парах киплячого розчинника.

Під дією органічних розчинників з різних видів ТГК в розчин переходять ті або інші кількості екстрактів, які називають бітумами. Кількість, склад і властивості речовин, що виділяються навіть з одного і того ж зразка різними розчинниками і в різних умовах, неоднакові, в зв'язку з чим потрібна стандартизація умов обробки.

За ГОСТ 10969-74 екстрагування бітумів з бурого вугілля проводять бензолом. Бензол переганяють з розчину, отриманий екстракт висушують до постійної маси. Для досліджень застосовується екстракційний прилад типу Грефе.

Частіше за все при аналізі бітумів визначають лише дві групи речовин – віск і смолу, оскільки розділення бітумів на ці групи має важливе практичне значення.

Вміст смол у бітумі визначають шляхом розчинення його в ацетоні. Віск в ацетоні не розчиняється, а смоли переходять з бітумів в ацетон, а потім визначаються після випаровування ацетону. Визначення масової частки смол в бітумі може бути виконане шляхом розчинення смолистих речовин в сірчаному етері при кімнатній температурі.

Вміст воску в бітумах торфів коливається від 16,6-55,7% у верхових торфах до 42,4-80,9% в низинних торфах.

Вихід і склад бітумів з бурого вугілля різних родовищ і типів, так як і для торфу, коливається у широких межах. У вугіллі Дніпровського буровугільного басейну вихід бітумів становить 2,3-20,9%, у вугіллі Підмосковного басейну 1,3-4,8%, а в землястому бурому вугіллі Німеччини 6,3-36,6%, в американському бурому вугіллі 1,6-14,2%.

Найбільш цінними бітумами вважаються ті, що містять більше воску. Бітуми бурого вугілля багаті воском. Віск, очищений від смол та інших домішок, є важливим продуктом хімічної переробки бурого вугілля та торфів і носить назву гірського воску (монтан-воску).

Одним зі способів хімічної переробки торфу і бурого вугілля, що отримав промисловий розвиток, є екстракція їх органічними розчинниками з метою одержання бітуму або сирого гірського воску.

У 1959 році був введений в експлуатацію перший в Україні Семенівський завод гірського воску в м. Олександрія на бурому вугіллі Дніпровського буровугільного басейну, а в 1961 р. почав працювати дослідно-промисловий завод на торфі в Білорусії.

Широке застосування гірського воску (ГВ) зумовлене унікальністю його фізико-хімічних властивостей: висока вологостійкість, хімічна стійкість до кислот і різних окиснювачів, механічна міцність і здатність давати тверді блискучі покриття, висока температура плавлення (до 90°C), хороша розчинність в органічних розчинниках, низька електропровідність, здатність давати водостійкі композиції з парафіном, стеарином і озокеритом, підвищувати температуру плавлення суміші.

На склад гірського воску впливають генезис вугілля і технологія виробництва.

Гірський віск застосовується більш ніж в 20 основних галузях, він входить до складу більш ніж 400 рецептур побутової хімії (пасти, креми, лаки, фарби). Найбільшим споживачем ГВ є взуттєва промисловість, побутова хімія, виробництво копіювального паперу, грамплатівок, мастил, точне лиття за моделями, що виплавляються, і в промисловості пластичної маси.

У світі випускається понад 40 марок знесмолених восків. Екстракція бурого вугілля з метою вилучення ГВ являє собою складний фізико-хімічний процес, на який впливають фізичні (крупність і вологість зерен), хімічні (склад вугілля, природа розчинників) і технологічні (апаратурне оформлення і параметри процесу) чинники.

Органічні розчинники, що використовуються в промисловості у відношенні до бітумів за зростанням екстракційної здатності розташовуються в такий ряд: бензин, бензин-бензол, бензол, спирто-бензол. У відношенні до воску екстракційна здатність збільшується в ряді: бензин, бензин-бензол, спирто-бензол, бензол.

Як сировина для отримання гірського воску використовуються торф і буре вугілля Дніпровського басейну. У Дніпровському буровугільному басейні виділено гумусове і гуміто-ліптобіолітове вугілля. Гуміто-ліптобіолітове вугілля має більший вихід бітумів (8-20% на суху масу) і летких речовин ( $V^{daf}=62-68$ ). Вихід бітумів з гумусового вугілля становить 3-8%.

### 15. Збагачення твердих горючих копалин

Видобута з надр Землі гірнична маса являє собою суміш грудок окремих мінералів, мінеральних комплексів, зростків різноманітних розмірів і форми зерен, які мають різні фізичні, фізико-хімічні і хімічні властивості. Ефективність використання корисної копалини залежить головним чином від вмісту в ній корисного компонента і наявності шкідливих домішок. Корисні копалини, що видобуваються, тільки в тих випадках піддаються безпосередній переробці металургійними, хімічними та іншими методами, коли їх якість відповідає вимогам, які висуваються до даної сировини. Але такі корисні копалини в природі зустрічаються рідко. Вміст корисних компонентів у сировині, що видобувається, може складати від часток відсотка (мідь, нікель, кобальт і ін.) до декількох відсотків (свинець, цинк та ін.) і декількох десятків відсотків (залізо, марганець, вугілля і ін.). Безпосередня переробка бідних за вмістом корисних копалин технічно і економічно недоцільна. Тому в більшості випадків корисні копалини піддають спеціальній попередній переробці з метою їхнього збагачення.

**Збагачення корисних копалин** – це сукупність процесів первинної переробки мінеральної сировини з метою *підвищення концентрації корисних компонентів* шляхом їх відокремлення від порожньої породи і шкідливих домішок, що не являють собою практичної цінності в даних техніко-економічних умовах.

Збагачення корисних копалин дозволяє:

- збільшити промислові запаси сировини за рахунок використання родовищ бідних корисних копалин з низьким вмістом цінних компонентів;
- підвищити продуктивність праці на гірничих підприємствах і знизити вартість руди (вугілля), що видобувається, за рахунок механізації гірничих робіт і суцільної виїмки корисної копалини замість вибіркової;
- підвищити техніко-економічні показники металургійних і хімічних підприємств при переробці збагаченої сировини за рахунок зниження витрати палива, електроенергії, флюсів, хімічних реактивів, поліпшення якості готових продуктів і зниження втрат корисних компонентів з відходами;
- здійснити комплексне використання корисних копалин, тому що попереднє збагачення дозволяє вилучити не тільки основні корисні компоненти, але й супутні, що містяться в малих кількостях;
- знизити витрати на транспортування до споживачів більш багатих продуктів, а не всього об'єму видобутої гірничої маси;
- виділити з мінеральної сировини шкідливі домішки, що при подальшій його переробці можуть погіршувати якість кінцевої продукції, забруднювати навколишнє середовище і загрожувати здоров'ю людей.

Якість корисних копалин і продуктів збагачення визначається вмістом цінного

компонента, домішок, супутніх елементів, а також вологістю і крупністю.

**Цінним (корисним) компонентом** називають хімічний елемент або природну сполуку, для одержання яких видобувається корисна копалина (наприклад, Fe – у залізних рудах, Cu – у мідних рудах).

**Домішками** називають хімічні елементи або природні сполуки, що містяться в корисній копалині у невеликих кількостях. Домішки можуть бути корисними і шкідливими; корисні поліпшують якість цінного компонента, а шкідливі – погіршують (наприклад, V, W, Mn, Cr – корисні домішки в залізних рудах, а S, P – шкідливі).

**Супутніми** називають цінні елементи, що містяться в корисній копалині у невеликих кількостях, і їх вилучення економічно доцільне тільки тому, що вони видобуваються з надр разом з основним компонентом (наприклад, благородні метали в поліметалічних рудах). Супутні елементи при збагаченні виділяють або в самостійний продукт, або в колективний продукт з основним цінним компонентом. З колективного продукту супутні елементи вилучають у процесі металургійної або хімічної переробки. Мінерали, що не містять цінних компонентів, називають **порожньою породою**. При збагаченні вони разом зі шкідливими домішками направляються у відходи і видаляються у відвал. У результаті збагачення корисна копалина розділяється на кілька продуктів: концентрат (один або кілька) і відходи. Крім того, у процесі збагачення можуть бути отримані проміжні продукти.

**Концентрати** – продукти збагачення корисних копалин, у яких зосереджена основна кількість цінного компоненту. Концентрати в порівнянні зі збагачуваним матеріалом характеризуються значно вищим вмістом корисних компонентів і нижчим вмістом порожньої породи і шкідливих домішок.

**Відходи (хвости)** – продукти збагачення корисних копалин, у яких зосереджена основна кількість порожньої породи, шкідливих домішок і невелика (залишкова) кількість корисних компонентів.

**Проміжні продукти (промпродукти)** – це механічна суміш зростків з розкритими зернами корисних компонентів і порожньої породи. Промпродукти характеризуються більш низьким у порівнянні з концентратами і більш високим у порівнянні з відходами вмістом корисних компонентів.

Переробка корисних копалин здійснюється на збагачувальних фабриках, що являють собою потужні високомеханізовані підприємства зі складними технологічними процесами.

Збагачення корисних копалин уможливорює подальшу ефективну металургійну, хімічну та іншу їх переробку, використання в енергетиці тощо.

Результати збагачення корисної копалини характеризуються якісно-кількісними показниками, основні з них такі: вихід продукту, вміст компонента, вилучення, ступінь скорочення, ступінь концентрації.

**Вихід продукту** – показник, що характеризує, яку частину маси корисної копалини, що переробляється, складає той чи інший продукт збагачення. Вихід продукту збагачення виражають у відсотках, рідше в частках одиниці:

$$\gamma = \frac{100Q_{np}}{Q_{вих}}, \% \quad (15.1)$$

де  $Q_{пр}$  і  $Q_{вих}$  – маси продукту і вихідного матеріалу.

Сумарний вихід усіх продуктів збагачення повинний відповідати виходу вихідної збагачуваної корисної копалини, що приймається за 100%. Якщо при збагаченні одержують два кінцевих продукти – концентрат з виходом  $\gamma_k$  відходи з виходом  $\gamma_{відх}$ , то ця умова записується таким рівнянням, що виражає баланс виходів продуктів збагачення:

$$\gamma_k + \gamma_{відх} = 100\% \quad (15.2),$$

або у випадку виділення промпродукту:

$$\gamma_k + \gamma_{пр} + \gamma_{відх} = 100\% \quad (15.2a)$$

**Вміст компонента** – показник, що характеризує його частку в корисній копалині або продукті збагачення. Вміст компонентів у корисній копалині  $\alpha$  і у продуктах збагачення  $\beta$  виражають у відсотках, іноді в частках одиниці. Вміст дорогоцінних металів у рудах і продуктах збагачення виражають звичайно в г/т.

Сумарна кількість будь-якого компонента, що міститься в кінцевих продуктах збагачення, повинна відповідати кількості цього компонента у вихідній корисній копалині. Якщо при збагаченні отримані два кінцевих продукти – концентрат і відходи, то ця умова запишеться так:

$$\gamma_k \beta_k + \gamma_{відх} \beta_{відх} = 100\alpha \quad (15.3)$$

При виділенні промпродукту:

$$\gamma_k \beta_k + \gamma_{пр} \beta_{пр} + \gamma_{відх} \beta_{відх} = 100\alpha \quad (15.3a)$$

Рівняння (15.2), (15.2a) і (15.3), (15.3a) називаються рівняннями балансу продуктів збагачення.

**Вилучення** – показник, що оцінює частину корисного компонента, що міститься в збагачуваній корисній копалині, яка перейшла в продукт збагачення. Вилучення виражається у відсотках, рідше в частках одиниці, і обчислюється як відношення маси компонента в  $i$ -тому продукті до його маси в збагачуваній корисній копалині:

$$\varepsilon_i = \frac{\gamma_i \beta_i}{\alpha} \quad (15.4)$$

Сумарне вилучення даного компонента в усі кінцеві продукти збагачення складає 100%.

**Ступінь скорочення**  $k_c$  – величина, що показує, у скільки разів вихід отриманого концентрату  $\gamma_k$  менше кількості переробленої корисної копалини:

$$k_c = \frac{100}{\gamma_k} \quad (15.5)$$

Ступінь скорочення показує, яку кількість тонн корисної копалини необхідно переробити для одержання 1 т концентрату.

**Ступінь концентрації (ступінь збагачення)**  $k_k$  – величина, що показує, у скільки разів збільшився вміст компонента в концентраті в порівнянні з його вмістом у збагачуваній корисній копалині:

$$k_k = \frac{\beta_k}{\alpha} \quad (15.6)$$

Якісно-кількісні показники збагачення характеризують технічну досконалість



технологічного процесу фабрики. Чим вищі вміст цінного компонента в концентраті і його вилучення, чим більші показники ступеня збагачення і ступеня скорочення, тим вища ефективність збагачення корисної копалини.

Якість продуктів збагачення в окремих випадках характеризують не тільки вмістом цінних компонентів і наявністю шкідливих домішок, але і вмістом зерен різного розміру – **гранулометричним складом**. Якість кінцевих продуктів збагачення, одержуваних на збагачувальних фабриках, повинна відповідати вимогам, пропонованим до них споживачами продукції. Вимоги до якості концентратів називаються **кондиціями** і регламентуються державними стандартами (ДСТУ) або технічними умовами (ТУ), вони розробляються з урахуванням технології і економіки переробки даної сировини і її властивостей, а також з урахуванням реальних можливостей технології збагачення. Кондиціями встановлюються середній і мінімально або максимально припустимий вміст різних компонентів корисної копалини в кінцевих продуктах збагачення. Якщо якість продуктів відповідає кондиціям, продукти називаються кондиційними.

Переробка корисних копалин на збагачувальних фабриках включає ряд послідовних операцій, у результаті яких досягається відокремлення корисних компонентів від домішок. За призначенням процеси переробки корисних копалин поділяють на підготовчі, основні (збагачувальні) і заключні (допоміжні).

**Підготовчі процеси** призначені для розкриття або відкриття мінералів, що входять до складу корисної копалини, і розділення на класи крупності, що відповідають наступним процесам збагачення.

До підготовчих відносять процеси дроблення, подрібнення, грохочення і класифікації, а також знешламливання.

**Дроблення і подрібнення** – процеси зменшення розмірів грудок корисних копалин під дією зовнішніх сил, що переборюють внутрішні сили зчеплення між частинками твердої речовини.

Дроблення і подрібнення не мають між собою принципових відмінностей. Умовно прийнято вважати, що при дробленні одержують продукти, крупніші 5 мм, а при подрібненні – дрібніші 5 мм. Розмір максимальних зерен, до якого необхідно роздробити або подрібнити корисну копалину при її підготовці до збагачення, залежить від розміру включень основних компонентів, що входять до складу корисної копалини, і від технічних можливостей обладнання, на якому передбачена наступна переробка дробленого (подрібненого) продукту.

**Грохочення і класифікація** застосовуються з метою розділення корисної копалини на продукти різної крупності – так звані *класи крупності*.

Грохочення здійснюється розсівом корисної копалини на решетах і ситах з каліброваними отворами на дрібний (**підрешітний**) продукт і крупний (**надрешітний**). Грохочення застосовується для розділення корисних копалин за крупністю на просіювальних поверхнях з розмірами отворів від часток міліметра до кількох сотень міліметрів.

Класифікація здійснюється у водному або повітряному середовищі і базується на використанні відмінності у швидкостях осадження частинок різної крупності. Великі частинки осаджуються швидше і концентруються у нижній частині класифікатора, дрібні частинки осаджуються повільніше і виносяться з апарата водним або повітряним

потокком. Одержувані при класифікації крупні продукти називаються **пісками**, а дрібні – **зливом** (при гідравлічній класифікації) або **тонким продуктом** (при пневмокласифікації). Класифікація застосовується для розділення дрібних і тонких продуктів по зерну розміром не більше 1 мм.

**Основні (збагачувальні) процеси** призначені для розділення вільних (розкритих) мінеральних зерен (при хімічному збагаченні – відкритих) на відповідні продукти. У результаті основних процесів корисні компоненти виділяють у вигляді концентратів, а породні мінерали видаляють у відвал у вигляді відходів. У процесах збагачення використовують відмінності мінералів за густиною, магнітною сприйнятливістю, змочуваністю, електропровідністю, крупністю, формою зерен тощо.

Відмінності в густині мінеральних зерен використовуються при збагаченні корисних копалин **гравітаційним методом**, який застосовують при збагаченні вугілля, руд і нерудної сировини.

На розходженнях магнітної сприйнятливості компонентів заснований **магнітний метод** збагачення, застосовуваний для збагачення руд чорних металів, титанових, вольфрамітових руд, для виділення залізистих домішок із графітових, талькових і інших корисних копалин, для регенерації магнетитових суспензій.

Відмінності в змочуваності компонентів водою використовуються при збагаченні корисних копалин **флотаційним методом**. Особливістю флотаційного методу є можливість штучного регулювання змочуваності і розділення дуже тонких мінеральних зерен. Завдяки цим особливостям флотаційний метод є одним з найбільш універсальних, він застосовується для збагачення різноманітних тонковкраплених корисних копалин.

Корисні копалини, компоненти яких мають відмінності за електропровідністю або здатні під дією тих чи інших факторів здобувати різні за величиною і знаком електричні заряди, можуть збагачуватися **методом електричної сепарації**. До таких корисних копалин належать апатитові, вольфрамові, олов'яні та інші руди.

**Збагачення за крупністю** використовується в тих випадках, коли корисні компоненти представлені більш крупними або, навпаки, більш дрібними зернами в порівнянні з зернами порожньої породи. У розсипах корисні компоненти знаходяться у вигляді дрібних частинок, тому виділення крупних класів дозволяє позбутися значної частини породних домішок.

Відмінності у формі зерен і коефіцієнті тертя дозволяють відокремити плоскі лускаті частинки слюди або волокнисті агрегати азбесту від частинок породи, що мають округлу форму. При русі по похилій площині плоскі і волокнисті частинки ковзають, а округлі зерна скочуються вниз. Коефіцієнт тертя кочення завжди менше коефіцієнта тертя ковзання, тому плоскі і округлі частинки сходять з похилої площини з різною швидкістю і за різними траєкторіями, що створює умови для їх розділення.

Відмінності в оптичних властивостях компонентів використовуються при збагаченні корисних копалин **методом фотометричної сепарації**. Цим методом здійснюється механічна рудорозбірка зерен, які мають різний колір і блиск (наприклад, зерен алмазів від зерен порожньої породи).

Застосування того чи іншого методу збагачення залежить від мінерального складу корисних копалин і фізичних властивостей розділюваних компонентів.

**Заклучні операції** в схемах переробки корисних копалин призначені для зневоднення продуктів збагачення з метою зниження їхньої вологості до кондиційної, а також для регенерації оборотних вод збагачувальної фабрики.

Вибір методу зневоднення залежить від характеристики матеріалу, що зневоднюється (початкової вологості, гранулометричного і мінералогічного складів) і вимог до кінцевої вологості. Часто необхідної кінцевої вологості важко досягти в одну стадію, тому на практиці для деяких продуктів збагачення використовують операції зневоднення різними методами в кілька стадій.

**Для зневоднення продуктів збагачення** використовують **методи дренажування** (бункери, елеватори), **грохочення** (грохоти), **центрифугування** (фільтруючі і відсаджувальні центрифуги), **згущення** (згущувачі, гідроциклони), **фільтрування** (вакуум-фільтри, фільтрпреси) і **термічної сушки**.

Крім технологічних процесів, для нормального функціонування збагачувальної фабрики повинні бути передбачені **процеси виробничого обслуговування**: внутрішньоцеховий транспорт корисної копалини і продуктів її переробки, постачання фабрики водою і електроенергією, технологічний контроль якості сировини і продуктів переробки.

Механізований видобуток вугілля, залучення тонких пластів і пластів з порушеннями веде до підвищення вмісту в гірничій масі мінеральних домішок і дрібних фракцій. Підвищена зольність енергетичного вугілля знижує ККД паросилових агрегатів, викликає передчасний знос деяких вузлів обладнання, сприяє забрудненню золю навколишнього середовища. Збільшення зольності коксівного вугілля приводить до підвищення витрат при їх підготовці до коксування, витрат коксу і флюсів при виробництві чавуну і зниження продуктивності доменних печей.

Для видалення з ТГК мінеральних компонентів широко використовуються різні способи збагачення, основані на використанні різниці фізичних, фізико-хімічних, а іноді і хімічних властивостей горючої маси і мінеральних включень.

Мінеральні речовини, що містяться у видобутому вугіллі, поділяються на дві основні групи. До першої групи відносять мінерали, привнесені в торф'яник на ранніх стадіях вуглеутворення, а також привнесені у сформовані вугільні пласти з розчинів. Складність збагачення такого вугілля залежить від складу, частоти і потужностей породних прошарків та дисперсності мінеральних включень.

До другої групи відносять мінеральні включення у вигляді уламків вмісних порід, що потрапили у вугілля з ґрунту і покрівлі при видобутку. Збагачення ТГК, замічених мінеральними домішками, що потрапили під час видобутку, здійснюється порівняно легко.

**Основні методи мокрого і сухого збагачення твердих горючих копалин:** гравітаційний, флотаційний і магнітний. Кожний з цих методів включає ряд процесів, основаних на загальних фізичних або фізико-хімічних властивостях, за якими проводиться розділення матеріалу і які відрізняються один від одного використанням додаткових розділяючих сил і відповідними конструкціями машин і апаратів.

**Гравітаційний** метод збагачення заснований на використанні відмінностей в густині гірських порід. До цього методу відносять процеси збагачення у важких середовищах (рідинах і суспензіях), відсадку, збагачення в струмені води, яка тече по похилій

площині (концентраційні столи, гвинтові сепаратори, жолоби і ін.), збагачення у відцентровому полі, протитечійну сепарацію і ін.

У **флотаційному** методі збагачення використовується відмінність в природній та додатково підсиленій реагентами гідрофільно-гідрофобній контрастності гірських порід. Розрізняють власне пінну флотацію, пінну сепарацію, масляну флотацію (агломерацію), каскадно-адгезійне збагачення.

У основу **магнітного** методу збагачення покладена відмінність в магнітній сприйнятливості гірських порід. Він включає процеси магнітної сепарації і магнітну флокуляцію.

Застосування тих або інших процесів обумовлюється якісною характеристикою початкової сировини і техніко-економічними міркуваннями. Сукупність процесів, що застосовуються, і операцій обробки вугілля komponується в схему збагачення.

Основними процесами збагачення вугілля в Україні, як і у всьому світі, є збагачення у важких середовищах, у відсаджувальних і флотаційних машинах. У 1992 р. в Україні було збагачено 112,2 млн. т вугілля, в тому числі 23,6% у важких середовищах, 63,1% у відсадочних машинах і 13,3% у флотаційних машинах. У 1993 р. ці цифри відповідно становили 93,1 млн. т, 23,4%, 64,4% і 12,2%.

На збагачувальних фабриках української національної науково-промислової асоціації "Укркокс" збагачено в 1992 р. 11,5 млн. т вугілля, з них 73,7% у відсадочних машинах і 26,3% у флотаційних машинах. У 1993 році ці показники склали відповідно 9,0 млн. т, і 75,7% і 24,3%.

У 2008 році в Україні діє понад 50 вуглезбагачувальних фабрик. У 2007 році з 75,5 млн. т видобутої гірничої маси на збагачувальні фабрики було направлено близько 70 млн.т, з них 25-30 млн.т – коксівного вугілля.

Збагачення вугілля у **важких середовищах** застосовували в основному для вугілля крупних класів, однак зараз цей процес знаходить все більше застосування для збагачення у важкосередовищних гідроциклонах вугілля дрібних класів і дробленого промпродукту відсадки. Збагачення у важких середовищах здійснюється в рідкому (водно-обваженому) середовищі або в повітряних аеросупензіях.

Як важке середовище для лабораторних потреб, застосовують однорідні органічні рідини і їх розчини, водні розчини солей, у промисловості – суспензії. Як органічні важкі рідини випробувані трихлоретан ( $\rho=1460 \text{ кг/м}^3$ ), чотирихлористий вуглець ( $\rho=1600 \text{ кг/м}^3$ ), пенталоретан ( $\rho=1680 \text{ кг/м}^3$ ), диброметан ( $\rho=2170 \text{ кг/м}^3$ ), бромформ ( $\rho=2810 \text{ кг/м}^3$ ), ацетилентетрабромід ( $\rho=2930 \text{ кг/м}^3$ ) та ін. Однак застосування органічних рідин для збагачення вугілля в промислових масштабах стримується їх високою вартістю, токсичністю, технічною складністю регенерації і, як наслідок, великими капітальними і експлуатаційними витратами.

Водні розчини неорганічних солей хлористого кальцію ( $\rho=1654 \text{ кг/м}^3$ ), хлористого цинку ( $\rho=2070 \text{ кг/м}^3$ ) і ін. застосовуються для дослідження збагачуваності вугілля і контролю роботи збагачувальних машин.

Найбільш широке застосування, як важке середовище для розділення вугілля у важкосередовищних апаратах, знайшли суспензії мінеральних порошків високої густини, подрібнені до крупності менше 0,1 мм.

Найважливішими властивостями мінеральних суспензій, що визначають мож-

ливість і ефективність розділення вугілля, є їх густина, в'язкість і стійкість.

Густина суспензії повинна відповідати граничній густині розділення. Зі збільшенням густини обважнювача і його вмісту густина суспензії збільшується. Оскільки з підвищенням вмісту обважнювача збільшується в'язкість суспензії, перевагу віддають обважнювачам з більш високою густиною. Визначення необхідної густини суспензії диктується збагачуваністю вугілля і необхідністю отримання продуктів збагачення кондиційної якості. Найбільш широке промислове застосування для збагачення вугілля знайшли магнетитові суспензії густиною від 1300 до 2100 кг/м<sup>3</sup>.

В'язкість суспензії і граничне напруження зсуву характеризують реологічні властивості суспензії. При високому вмісті обважнювача і наявності шламу та глини магнетитові суспензії стають структурно-в'язкими, внаслідок чого гіршає розділення вугілля, особливо дрібних зерен, які не спливають і не тонуть, оскільки не можуть подолати опір середовища.

Стійкість суспензії характеризує її здатність зберігати однакову густину в різних шарах технологічного збагачувального апарата і залежить від гранулометричного складу обважнювача, його концентрації і ступеня засмічення суспензії шламами та глиною. Зі зменшенням розміру частинок обважнювача і збільшенням вмісту шламу та глини стійкість суспензії зростає, однак при цьому збільшується в'язкість суспензії.

Поліпшення реологічних властивостей суспензій проводиться шляхом підбору обважнювачів, які мають високу агрегатну стійкість і не підвищують в'язкість суспензії гідродинамічними впливами в робочому просторі важкосередовищного апарата, а також шляхом добавок реагентів-пептизаторів, що знижують в'язкість і граничне напруження зсуву на 15-35%, внаслідок чого поліпшується процес збагачення, виділення обважнювача при споліскуванні продуктів і підвищується ефективність регенерації суспензії.

**Гідравлічна відсадка** – це процес розділення суміші зерен на окремі близькі за густиною матеріалу шари у вертикальному пульсуючому потоці води знакозмінної швидкості. Широке застосування відсадки при збагаченні крупного (понад 13 мм), дрібного (0,5-13 мм) і некласифікованого вугілля пояснюється рядом істотних переваг відсадки, що полягають в універсальній виробничій простоті, технологічній ефективності і економічності.

Універсальність процесу характеризується широким діапазоном (від 0,5 до 250 мм) крупності вугілля, що збагачується.

Виробнича простота технології відсадки полягає в застосуванні незначного числа основного і допоміжного обладнання.

Технологічна ефективність відсадки характеризується порівняно високою питомою продуктивністю, а економічність процесу зумовлена перерахованими вище перевагами. Відсадка є найбільш економічним процесом збагачення, як за капітальними вкладеннями, так і за експлуатаційними витратами на 1 т вугілля, що збагачується.

Фізична модель процесу відсадки, що розробляється на основі швидкісної, суспензійної, потенціально-енергетичної і масово-статистичних гіпотез, а також гіпотези прискорень, розглядає процес розшарування гірничої маси як горизонтальне під дією транспортної води і вертикальне під дією пульсуючого потоку переміщення постелі з утворенням шарів збагачувального матеріалу різної густини з деякою середньою швидкістю. Під постіллю розуміють суміш вугільних, промпродуктових і породних фрак-

цій, що знаходяться безпосередньо на решеті машини (природна постіль). При достатній тривалості переміщення постелі вздовж відсадочного відділення розшарування гірничої маси приводить до того, що легкі фракції концентруються у верхньому, а важкі – в нижньому шарах.

Процес відсадки в машині відбувається таким чином. Вихідне вугілля разом з транспортною водою через завантажувальний пристрій надходить в машину на решето завантажувального відділення. Внаслідок невеликого нахилу ( $2-3^\circ$ ) і пульсації води (наприклад, стисненим повітрям, що періодично подається через пульсатори у водно-повітряні камери машини), вихідне вугілля по мірі переміщення розшаровується на відходи збагачення, промпродукт і концентрат. Відходи збагачення (порода) і промпродукт послідовно вивантажуються розвантажувальними пристроями у відповідні воронки корпусів і потім в башмаки елеваторів, а концентрат разом з транспортною водою через зливний поріг подається в приймальний жолоб. Під час роботи машини висота постелі важких фракцій (відходів збагачення і промпродукту) підтримується на заданому рівні за допомогою системи автоматичного регулювання.

На сучасних збагачувальних фабриках у відсаджувальних машинах збагачується дрібне вугілля, а крупні класи збагачуються тільки у важкосередовищних сепараторах. Іноді разом з дрібним вугіллям на відсаджувальні машини надходить дроблений промпродукт важкосередовищних сепараторів.

Розділення гірських порід за густиною на концентраційному столі і в мийному жолобі ґрунтоване на закономірностях руху зерен в струмені води, що тече по похилій площині. Збагачення вугілля в **мийних жолобах** відбувається в порівняно глибокому потоці води, що тече по похилому жолобу. Внаслідок складної взаємодії суміші частинок різної крупності, густини і форм з вихровими потоками води відбувається розшарування матеріалу: у верхніх шарах потоку концентруються переважно легкі, а в нижніх важкі фракції. Важка фракція розвантажуються через донні отвори жолоба, а легка виноситься з жолоба з потоком води.

**Концентраційний стіл** являє собою слабконахилу в поперечному напрямі поверхню, що виконує коливальні рухи із заданими амплітудою і частотою. Завдяки встановленим на поверхні нарифленням і течії води створюються специфічні умови для стратифікації матеріалу – середовище розділення. Розділення гірських порід на концентраційному столі відбувається під дією комплексу механічних і гідродинамічних сил внаслідок чого на бічній і торцевій розвантажувальних сторонах деки утворюється так зване віяло продуктів різної густини, які спеціально встановленими відсікачами спрямовуються у збірники концентрату, промпродукту і відходів. Основною перевагою концентраційного столу перед апаратами інших типів є можливість його використання для досить ефективного виділення піриту з високосірчастого вугілля.

**Протитечійна водна сепарація** в шнекових і крутонахилених сепараторах здійснюється в закритих каналах, оснащених системою однотипних елементів, обтічних потоків, що утворюють систему повторних течій і вихорів, завдяки чому початковий (вихідний) матеріал розділяється за густиною, що перевищує густину розділювального середовища.

Протитечійні сепаратори мають невисоку ефективність розділення, але завдяки простоті, надійності роботи, низьким капітальним і експлуатаційним витратам зна-

ходять застосування для збагачення низькосортного палива, перезбагачування старих відвалів тощо.

Традиційні мокрі процеси збагачення зі складним водношламовим господарством, пов'язані зі споживанням і втратами води, незважаючи на високу ефективність розділення, залишаються складними і дорогими. Сухе збагачення вугілля в деяких випадках може значно спростити технологію переробки, знизити собівартість продуктів і вирішити ряд питань складування і утилізації відходів.

**Пневматичне** збагачення здійснюється на перфорованій робочій поверхні машин під дією постійного або пульсуючого повітряного потоку, іноді в комбінації з механічним струшуванням робочої поверхні. При цьому матеріал розпушується і розширюється за густиною і крупністю. Матеріал розділяється на продукти збагачення внаслідок переміщення шарів частинок, що утворюються на робочій поверхні (деці), в одному або декількох напрямках.

Характер впливу робочої поверхні і повітряного потоку на збагачений матеріал, принципи розділення і способи розвантаження продуктів визначаються конструкцією машин. Розрізняють пневматичні сепаратори і пневматичні відсаджувальні машини.

Пневматичне збагачення набуло деякого поширення головним чином при збагаченні бурого і кам'яного енергетичного вугілля в районах з суворими кліматичними умовами або обмеженими водними ресурсами.

**Збагачення в аеросуспензіях** ґрунтується на використанні явища псевдозрідження тонкодисперсних сипких матеріалів під дією висхідного повітряного потоку. Аеросуспензії, що утворюються при цьому (киплячий шар), використовуються як сухе важке середовище для гравітаційного розділення частинок вугілля за густиною. Аеросуспензії в принципі подібні до водних суспензій, що підтверджено дослідженнями їх фізико-хімічних характеристик і експериментальними даними щодо розшарування сумішей мінеральних частинок різної густини та крупності. Як об'єктивні в аеросуспензіях можуть бути використані різні порошкоподібні сипкі матеріали: кварц (пісок), тонкодисперсні магнетит, галеніт, апатит, гранульований феросиліцій і ін.

**Флотація** вугілля відбувається внаслідок так званого акту флотації – прилипання гідрофобних частинок до бульбашок повітря. В основі цього методу лежать фізико-хімічні явища, що протікають на границі розділення трьох фаз – твердої, рідкої і газоподібної, найбільш важливими з яких є змочуваність поверхні твердої фази і зміна її властивостей при сорбції флотореагентів.

Вугілля є природногідрофобною речовиною, однак практично його флотація здійснюється із застосуванням флотореагентів, що підвищують флотованість вугільних шламів. При флотації вугілля впливають, як правило, тільки на компонент, що флотується (вугілля), а також на міжфазну поверхню вода-повітря для забезпечення стійкості піни. Флотаційному збагаченню підлягають вугільні шлами, кількість яких досягає 20% від вугілля, що переробляється.

Велика різноманітність фізичних і фізико-хімічних властивостей гірських порід і вугілля зокрема дозволяє застосовувати для розділення гірничої маси практично всі відомі методи збагачення, ґрунтовані на різниці в електропровідності, магнітних і терромагнітних поверхневих властивостях та інші. Однак, такі методи і процеси не знайшли промислового застосування через велику складність, низьку ефективність, високу

вартість і з інших причин. Найбільш перспективними для збагачення вугілля вважають процеси магнітогідродинамічного, магнітогидростатичного, каскадно-адгезійного, селективно-флокуляційного розділення і масляної грануляції.

В основі методу **масляної грануляції** лежить відмінність в змочуваності вуглеводнями вугілля і породних домішок, внаслідок чого частинки вугілля спочатку покриваються масляною плівкою, а потім, при турбулентній (як правило) агітації гідросуміші, злипаються в гранули. Мінеральні частинки залишаються зваженими у воді. Технологія реалізації грануляції полягає в перемішуванні вугільного шламу з відносно великою (6–12 мас.% і більше) кількістю вуглеводнів (нафтопродукти, мазут, масла) у водному середовищі.

Масляна грануляція може бути використана як високоефективний метод збагачення тонких класів високозольного вугілля і антрацитів, інтенсифікації процесу зневоднення дрібних концентратів, підготовки вугілля всіх стадій вуглефікації до гідротранспорту, утилізації твердих осадів мулонакопичувачів збагачувальних фабрик, а також як метод підготовки вугілля до гідрогінезації.

### 15.1. Методи збагачення вугілля

#### 15.1.1. Збагачення у важких середовищах

Рядове вугілля – механічна суміш, яка складається зі шматочків власне вугільної речовини, породи та зростків вугілля з породою.

Густина вугільної речовини не перевищує  $1,5 \text{ г/см}^3$ . Зростки вугілля з породою, в залежності від наявності в них вугілля та породи, мають густину від  $1,5$  до  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Густина мінеральних домішок (породи), як правило, більша  $1,8 \text{ г/см}^3$ . Зі збільшенням кількості мінеральних домішок в вугіллі збільшується його зольність.

Збагачення вугілля у важких середовищах полягає в зануренні його у важку рідину різної густини, де більш легкі частинки вугілля підіймаються на поверхню, а більш важка порода тоне. Для приготування такої рідини можуть використовуватися різноманітні речовини, розчинні в воді, наприклад, хлористий цинк.

Якщо в посудину, наповнену важкою речовиною з густиною, яка дорівнює  $1,5 \text{ г/см}^3$ , помістити рядове вугілля, то зерна чистого вугілля, густина яких менша  $1,5 \text{ г/см}^3$ , в ній виплывуть, а зерна зростків разом з мінеральними домішками, густина яких вища  $1,5 \text{ г/см}^3$ , – потонуть. Зібравши легку вугільну фракцію, яка виплывла на поверхню рідини, можна продовжити розділення суміші промпродукту і породи, що потонула. Для цього суміш занурюють в посудину з речовиною, що має густину  $1,8 \text{ г/см}^3$ . В ній сплыває промпродукт, густина якого менша  $1,8 \text{ г/см}^3$ , а порода, густина якої більша  $1,8 \text{ г/см}^3$  – тоне.

Таким чином, занурюючи рядове вугілля в рідини з різною густиною, можна розділити його на чисте вугілля, промпродукт і породу.

Вказаний спосіб розділення вугілля та мінеральних домішок застосовується в лабораторіях з метою контролю роботи різноманітних збагачувальних машин та визначення характеристики збагаченості вугілля.

У промислових умовах вихідне, попередньо знепилене вугілля жолобом надходить у ванну апарата, наповнену важкою речовиною. Легка вугільна фракція сплыває



на поверхню та видаляється скребковим конвеєром, а порода осаджується на дно ванни і гвинтовим конвеєром подається до другого скребкового конвеєра, котрим видаляється з ванни. Для підйому на поверхню вугільних частинок, захоплених осаджуваною породою, у ванні встановлено імпелер, який розпушує гірничу масу та створює умови для підйому вугільних частинок.

Одержані концентрат і порода спрямовуються на зневоднення й відмивку їх водою від залишків розчину. Розбавлений розчин випаровується до необхідної концентрації і знову повертається до процесу.

У промисловості замість важких рідин для збагачення вугілля застосовують штучно приготовлені суспензії. Вони за своїми властивостями наближуються до важких рідин.

Суспензія являє собою механічну суміш води з тонкоподрібненим порошком, який перебуває у воді у зваженому стані. Питома вага суспензії регулюється кількістю зваженого у ній порошку. Для приготування порошку, що називається обважнювачем, застосовуються різноманітні мінерали з великою густиною, наприклад: магнетит, глина тощо, а також відходи деяких виробництв – колошниковий пил, залізна окалина, піритна окалина тощо. Збагачення в мінеральних суспензіях принципово не відрізняється від збагачення у важких рідинах, за виключенням того, що в цьому процесі постійно підтримують мінеральний порошок у зваженому стані, а також регулюють густину суспензії додаванням нових порцій порошку або розбавленням її водою.

### 15.1.2. Мокра відсадка

Збагачення вугілля шляхом мокрої відсадки отримало найширше розповсюдження. Відсадку дає гарні технологічні результати в широкому діапазоні характеристик вихідного матеріалу. Кращих показників можна досягти тільки при збагаченні у важкому середовищі.

Відокремлення вугілля від породи в процесі відсадки ґрунтоване на використанні різниці в їх густині.

Процес відсадки відбувається у відсадочній машині. На сьогодні відомо біля 100 різноманітних варіантів конструкцій відсаджувальних машин, які можна класифікувати на чотири основних групи: 1) машини з рухомим решетом; 2) поршневі; 3) діафрагмові; 4) клапанні (пульсаторні).

Поршнева машина складається з корпусу (камери), розділеного перегородкою, яка не досягає дна, на два сполучених між собою відділення: робоче та поршневе. У робочому відділенні по всій його поверхні поставлене сито, а у поршневому знаходиться поршень, якому від кривошипного механізму передається рух у вертикальному напрямку вгору і вниз.

Під час роботи машини корпус її заповнюють водою. Під дією поршня у робочому відділенні над ситом створюються змінні за напрямком висхідні та низхідні потоки води. Поршень відсадочної машини робить 70-125 циклів за хвилину; відповідно стільки ж разів відбувається зміна напрямку руху води над ситом.

В сучасних машинах роль поршня виконує повітря, яке подається спеціальним пульсатором періодично в поршневе відділення і випускається з нього після створення

висхідного потоку. Вихідне вугілля надходить в машину в робоче відділення і розташовується на ситі шаром певної товщини. Під час руху поршня вниз в робочому відділенні виникає висхідний потік води з поступово зростаючою швидкістю. На початку ходу поршня швидкість висхідного потоку мала, тому вода проходить у проміжки шару мінеральних зерен, виносячи угору найбільш дрібні та легкі частинки вугілля. По мірі зростання швидкості потоком підіймається угору решта зерен. При цьому зерна вугілля, маючи меншу густину, піднімуться на більшу висоту, ніж важкі зерна породи.

При підході поршня до крайнього нижнього положення швидкість потоку води зменшується та стає рівною нулю, а потім, коли поршень піднімається угору, потік змінює напрямок і стрімко рухається униз. Підняті висхідним потоком зерна падають назад на сито, причому більш важка порода досягає сита швидше, ніж легкі вугільні частинки. Таким чином відбувається перегрупування (стратифікація) важких та легких зерен породи та вугілля. Останні опиняються у верхньому шарі, а перші у нижньому. Частинки промпродукту, які мають середню питому вагу, розташовуються між шарами вугілля та породи.

Шари вугілля та породи рухаються в машині до її розвантажувальної частини. Верхній шар вугілля видаляється через зливний поріг разом з транспортною водою, а нижній шар породи через розвантажувальну щілину надходить до внутрішньої частини камери, звідки за допомогою елеватора видається з машини. Відсадку вугілля проводять окремо за класами крупності, або для всього рядового вугілля в одній машині.

У вугільній промисловості застосовуються поршневі та безпоршневі відсаджувальні машини. Пульсація води в поршневих машинах створюється поршнем, а в безпоршневих – повітрям, яке подається через спеціальний золотник в повітряну камеру (аналог поршневого відділення) машини.

### 15.1.3. Збагачення в гвинтових сепараторах

Винайдена Парді, вперше використана на вуглезбагачувальній фабриці в США у 1898 р. Процес застосовується для сухого і мокрого збагачення. Розрізняють суху і мокру гвинтову сепарацію.

**Суха гвинтова сепарація (СГС)** широко застосовувалася в 20-і роки ХХ ст. для збагачення антрацитів крупністю 6-100 мм. Конструктивно сепаратор складався з декількох каскадно розташованих жолобів, один з яких ширший за інші і мав вищий борт. У 1922 р. тільки на американських збагачувальних фабриках працювало близько 4000 гвинтових сепараторів такого типу. Принцип дії цих сепараторів оснований на різниці в коефіцієнті тертя для породи та вугілля по робочій поверхні.

**Мокра гвинтова сепарація (МГС)** вперше з'явилася на рудозбагачувальних фабриках, а потім поширилася на збагачення вугілля. Перші дослідження з МГС стосувалися збагачення золота (40-і роки ХХ ст., І.Б.Хемфрі), перша промислова установка МГ-сепарації створена в США (1943) для збагачення хромітвмісних пісків. Виготовляються одно-, дво- та тризахідні сепаратори з регульованим (з листової сталі і алюмінієвих сплавів) і нерегульованим кроком витків (з чавунного або сталевих литва і алюмінієвих сплавів). Різновид гвинтових сепараторів – гвинтові шлюзи.

Сьогодні гвинтові сепаратори і шлюзи застосовують для вилучення питомо-важких мінералів з корінних і розсипних руд і додаткового вилучення дорогоцінних

мінералів з високою густиною з відходів флотаційного або магнітного збагачення. Вони знайшли широке застосування для збагачення дрібнозернистих пісків, що містять ільменіт, циркон, рутил і інші корисні копалини, а також для збагачення корінних руд рідкісних і благородних металів, залізних руд, фосфоритів, хромітів, кам'яного вугілля і алмазів. Галузь застосування того або іншого типу гвинтового апарата визначається крупністю корисних мінералів. При їх крупності в межах 0,1 – 3 мм застосовують гвинтові сепаратори, для дрібнішого матеріалу 0,05 – 0,2 мм використовують гвинтові шлюзи. Принцип дії гвинтових апаратів однаковий, вони відрізняються лише формою жолоба: у шлюзу – прямокутна, у сепаратора – частина круга або еліпса (профіль жолоба еноу-гау фірм-виробників). Жолоби гвинтових апаратів виготовляють з чавуну, алюмінієвих сплавів, пластмас. Число жолобів у гвинтових сепараторах і шлюзах може бути від 1 до 4. Вилучення корисної копалини до концентрату у гвинтових сепараторах становить до 90-97%. Вміст твердого в пульпі 15-25%.

Продуктивність сепараторів по твердому в середньому 1-12 м<sup>3</sup>/год і більше. Оптимальна продуктивність на вугіллі складає 10-15 т/год. При зольності вихідного вугілля 16-36%, крупності – 3,5 мм, процес МГС дозволяє отримати концентрати зольністю 5-12% і відходи зольністю від 54-55% до 75-80%. Широке застосування гвинтові сепаратори отримали в останні роки при перезбагаченні лежалих вугільних шламів мулонакопичувачів та шламовідстійників збагачувальних фабрик.

#### 15.1.4. Пневматичне збагачення

Пневматичне, або повітряне, збагачення вугілля, як і мокрі процеси збагачення, основане на розділенні частинок вугілля та породи за їх густиною. На відміну від мокрих процесів, при пневматичному збагаченні середовищем розділення є не вода, а повітря. Такий спосіб збагачення доцільний в умовах дефіциту води, суворого клімату, і знайшов використання зокрема у Сибіру.

Пневматичне збагачення має ті основні переваги, що отримані продукти не потребують зневоднення та сушіння. Це особливо важливо при суворому кліматі і при подальших перевезеннях продуктів збагачення, коли є небезпека їх змерзання в зимовий час у випадку зволоження.

На пневматичних збагачувальних фабриках великі класи вугілля збагачуються на сепараторах, а дрібні – у відсадочних машинах.

Пневматичні відсадочні машини (ПВМ) застосовуються для збагачення вугілля крупністю менше 13 мм. Основною робочою частиною є дека – металевий майданчик, встановлений з нахилом в поперечному напрямку на три секції. Під декау підводиться пульсуючий струмінь повітря, в якому відбувається розшарування вугілля на фракції за густиною.

Між секціями є кармани для випуску породи і промпродукту. Вони перекриваються знизу хитними секторними затворами. Внизу під затворами встановлені гвинтові конвеєри для розвантаження матеріалу з карманів.

Для отримання більш чистих продуктів збагачення, що накопичуються у карманах, розвантаження їх регулюється таким чином, щоб кармани були весь час заповнені відповідними продуктами.

### 15.1.5. Флотація вугільного пилу та шламу

При видобутку вугілля і в різних операціях його обробки на вуглезбагачувальних фабриках утворюється багато зерен розміром менше 1 мм.

Способи збагачення, що розглядалися раніше, при застосуванні їх для частинок вказаної крупності дають погані результати.

Для збагачення дрібнодисперсного вугілля в Україні широко застосовується процес флотації, в якому для розділення вугілля породи використовується ефект різної змочуваності поверхні зерен вугілля та породи водою, що залежить від їх складу та фізико-хімічних властивостей. Відмінність у змочуваності вугілля і породи спостерігається при такому досліді: якщо взяти відшліфовану пластину вугілля і таку ж пластину породи, то краплина води, розміщена на вугільній пластині, буде мати овальну форму, близьку до кулеподібної, а на поверхні породи вода розтікатиметься.

Процес флотації полягає в тому, що добре перемішану пульпу, яка являє собою суміш дрібних частинок вугілля і породи з водою, обробляють невеликою кількістю флотаційних реагентів – збирачів і спінювачів, поміщають до ванни флотаційної машини та аерують, створюючи в пульпі механічним чи іншим способом дрібні бульбашки повітря. Вугільні частинки вкриваються тонкою плівкою реагенту-збирача (наприклад, гасу), що суттєво підвищує їх гідрофобність, прилипають до бульбашок повітря і з ними підіймаються на поверхню пульпи, утворюючи мінералізовану піну, яка складається з вугільних частинок і бульбашок повітря. Вона через перелив ванни по жолобу виводиться з машини (гідрофобний пінний продукт). Частинки порожньої породи, які добре змочуються водою, до бульбашок повітря не прилипають і залишаються в машині (гідрофільний камерний продукт).

## 16. Брикетування вугілля

Видобуток вугілля комбайнами приводить до утворення великої кількості тонкозернистої і пилоподібної сировини, для промислового і комунального використання якої потрібне її грудкування.

Грудкування – це перетворення дрібнозернистих корисних копалин на грудковий продукт за рахунок механічних або термічних впливів із застосуванням спеціальних добавок або без них. Одним з різновидів грудкування (нарівні з коксуванням і ін.) є брикетування: фізико-хімічний процес отримання механічно і термічно міцного сортового продукту – брикету, що має задану геометричну форму, розміри і масу.

Брикети використовуються у коксохімічній, металургійній, хімічній і ін. галузях промисловості, а також як побутове паливо. У залежності від властивостей корисних копалин і призначення, брикети повинні задовольняти наступним вимогам:

а) мати атмосферостійкість, не руйнуватися від температурних коливань і атмосферних опадів;

б) мати достатню механічну міцність, витримувати досить високі ударні навантаження і чинити опір стиранню і вигину;

в) мати достатню пористість, що забезпечує хорошу проникність газів при високих температурах горіння;

г) містити мінімальну кількість вологи, яка зумовлює додаткові витрати енергії на випаровування і знижує газопроникність брикетів;

д) бути температуростійкими, не руйнуватися від впливу високих температур.

Вуглебрикетне виробництво дозволяє отримати високоякісне і транспортабельне паливо, скоротити втрати вугілля при зберіганні, перевезеннях і спаленні, запобігти самозайманню вугілля, залучити для коксування додаткові ресурси неспікливого вугілля, ефективно використовувати низькоякісні місцеві види палива і збільшити видобуток бурого вугілля для використання в енергетиці.

Брикетування вугілля здійснюється зі зв'язуючими і без зв'язуючих. За призначенням вугільні брикети бувають побутовими і промисловими. Побутові брикети можуть бути овальної, подушкоподібної або будь-якої іншої округлої форми масою 30-50 г. Для надання їм підвищеної термічної і механічної міцності, а також властивостей бездимного палива їх іноді піддають термообробці.

Промислові брикети служать сировиною для напівкоксування бурого і коксування кам'яного неспікливого вугілля. Вони можуть виконувати функції теплоізоляційного матеріалу, замінюють дефіцитний графіт, використовуються як основний матеріал для отримання різних електродів.

Брикетування, як технологічний процес грудкування корисних копалин, складається з ряду виробничих операцій:

1) Підготовка сировини до пресування: дроблення, грохочення і сушка; підготовка зв'язуючих речовин: дозування, змішування, нагрів і охолодження шихти перед пресуванням.

2) Пресування шихти з прикладенням необхідних зусиль, що визначаються в залежності від фізико-хімічних властивостей і складу матеріалу, що брикетується.

3) Обробка свіжих брикетів з метою їх пришвидшеного затвердіння (охолодження, пропарка, карбонізація, сушка, відновне випалення і ін.).

4) Складування і навантаження готових брикетів.

Формування структури брикетів зі зв'язуючими розглядають як один з випадків склеювання роз'єднаних твердих частинок за допомогою клеїв. Основу структуроутворення складають стохастичні процеси взаємного розташування і адгезійної взаємодії окремих контактуючих елементів системи. Агрегатоутворення визначає прилипання і склеювання. Прилипання, як початковий стан процесу склеювання, пов'язане з утворенням впорядкованої клейової плівки на поверхні твердих частинок. Для прилипання характерний в'язкотекучий (іноді рідкий) стан зв'язувальної речовини. Подальші процеси ведуть до структурування клею і набуття агрегатом максимальної міцності. Роз'єднані тверді частинки, вкриті зв'язувальною речовиною, об'єднуються (склеюються) в брикет.

Прилипання і склеювання залежать від фізичних і хімічних властивостей клею (зв'язуючого) і твердого тіла. Особливе значення мають температура, ступінь полімеризації, полярність і структура зв'язуючого, а також природна сумісність взаємодіючих речовин.

Збільшення температури інтенсифікує дифузю клею в пори і тріщини твердого тіла. Збільшення тиску в місці контакту сприяє рівномірному розподілу клею по поверхні частинок. Зі збільшенням часу контакту зростає глибина проникнення молекул зв'язуючого в пори і тріщини. Зі збільшенням шорсткості твердих частинок зростає

дійсна площа контакту, поліпшуються умови проникнення зв'язуючого в мікро- і макророзриви, крім того на нерівній поверхні шматочків можливе заклинення клею в макророзривах, що сприяє прилипанню.

Вплив зв'язуючого зумовлений його специфічними властивостями. Зі зменшенням молекулярної маси збільшується його рухливість, воно краще розтікається по поверхні твердого тіла, легше дифундує в пори і тріщини, однак не створює достатнього зчеплення між частинками, і брикет не має необхідної механічної міцності. Зв'язуючі з великою молекулярною масою малорухливі, високов'язкі, мають малу дифузійну здатність, що суттєво погіршує контакт "вугілля-зв'язуюче" і в результаті негативно впливає на міцність брикетів. Оптимальну склеювальну здатність мають зв'язувальні речовини із середньою молекулярною масою.

Полярність зв'язувальної речовини сприяє виникненню хімічних і дифузійних взаємодій, проте, підвищена полярність посилює структуру, знижує дифузійну активність і зв'язувальні властивості клею.

Гранулометричний склад визначає сумарну поверхню зерен, кількість і величину порожнин у структурному каркасі брикетів, вміст гострокутних зерен, рельєф твердої поверхні і наявність пилоподібних частинок. Підбір суміші частинок різної крупності полягає в забезпеченні найбільш щільної упаковки. Щільність упаковки тісно пов'язана з розміром зерен. Наявність пилоподібних частинок приводить до зростання витрат зв'язувальних речовин, але сприяє ущільненню і зміцненню брикетів. Міцність брикетів тим нижча, чим однорідніший ситовий склад вихідного матеріалу.

Внаслідок нагрівання досягається тонкошарове розтікання зв'язувальних по твердій поверхні і посилення зв'язку в їх адсорбційних шарах. Для посилення міцності брикетів при слабкому нагріві необхідно збільшити витрату зв'язувальної речовини.

Надлишок вологи не дозволяє зв'язуючим міцно прилипнути до твердих частинок, механічна міцність брикетів знижується.

Фізична суть процесу пресування полягає в пластичній деформації матеріалу під тиском. Під пластичністю брикетної суміші розуміють її здатність змінювати свою форму під впливом зовнішніх сил без утворення тріщин і зберігати отриману форму після зняття тиску.

Пластичність росте із збільшенням температури і характеризує придатність суміші до пресування, відображаючи рухливість суміші, кут внутрішнього тертя, зчеплення, прилипання і пружність.

Структурна міцність брикетів остаточно набувається в процесі охолодження. Брикет, що виходить з процесу, має температуру, близьку до температури розм'якшення зв'язуючого. Охолодження брикетів здійснюється повітрям.

Як зв'язувальні речовини при брикетуванні кам'яного вугілля і антрацитів використовуються важкі залишки переробки смолистих нафт, кам'яновугільний пек, сульфід-спиртова барда (побічний продукт переробки деревини на целюлозу за сульфатним методом), гумати натрію і амонію, сланцеві бітуми, смола напівкоксування і фуси напівкоксування, а також суміші перерахованих вище органічних речовин.

Молоде буре вугілля, яке брикетують без зв'язуючого, можна розглядати як високомолекулярну сполуку нерегулярної будови, властивості якої багато в чому визначаються процесами колоїдного набрякання. Брикетування такого вугілля можна розглядати як складний багатостадійний процес утворення міцного комплексу за рахунок високого тис-

ку пресування. Існує кілька гіпотез утворення брикетів з бурого вугілля.

**Колоїдна гіпотеза** оцінює брикетованість бурого вугілля з позиції дії молекулярних сил. При зближенні частинок вугілля до відстаней, коли починається дія молекулярних сил, відбувається зчеплення поверхневих шарів з утворенням брикетів. Ця гіпотеза оцінює вологу як зв'язувальний прошарок, який сприяє ковзанню частинок одна відносно іншої.

За **капілярною** гіпотезою буре вугілля розглядається як пружний нееластичний гель, що має велику внутрішню поверхню за рахунок безлічі капілярів, всередині яких міститься вода. При пресуванні частина води видавлюється з капілярів, заповнюючи проміжки між зернами. У місцях контакту зерен крізь водний шар виникають сили капілярного натягу і сили зчеплення. У залежності від товщини плівки змінюється міцність брикетів. Максимальна міцність досягається при мономолекулярній плівці води.

**Бітумна** гіпотеза брикетування бурого вугілля розглядає процес як аналог брикетування зі зв'язувальною речовиною, роль якої відіграють бітуми, що містяться в бурому вугіллі. Бітуми, вміст яких в молодому вугіллі становить 5-20%, плавляться при температурі близько 90°C і в розплавленому стані володіють хорошою адгезійною (склеювальною) здатністю. У найвужчій частині формовочного каналу штемпельного пресу (буклі) вугілля нагрівається до 250-300°C, і бітуми, що виділяються при цьому, обволікають тонкою рівномірною плівкою поверхню вугілля і в умовах підвищеного тиску пресування зв'язують окремі зерна в брикет чорного кольору з блиском, характерним для бітумів.

За **гуміново-кислотою** гіпотезою брикетованість вугілля залежить від вмісту в ньому гумінових кислот, які виступають в ролі зв'язувальних речовин, виділяючись в процесі пресування. Чим більше в бурому вугіллі гумінових кислот, тим вища його вологість і краща брикетованість.

Найбільш сучасною і довершеною є **гідраційно-молекулярна** теорія. Згідно з нею, основними параметрами, що визначають брикетованість, є залишкова волога після сушки і крупність вугілля. Головними елементами цієї гіпотези є оптимальне співвідношення адсорбційної і капілярної вологи в зовнішніх і внутрішніх шарах вузьких класів крупності «сушонки» і кількість вологи, що видавлюється при певному тиску пресування.

Основними чинниками, що впливають на процес отримання міцних брикетів з бурого вугілля, є вологість і крупність вугілля, тиск і температура пресування, сушка і охолодження брикетів. Оптимальна вологість «сушонки», що відповідає найбільшій міцності брикетів, залежить від тиску пресування, крупності «сушонки», природи і ступеня окиснення поверхні вугілля. Гранулометричний склад тісно пов'язаний з процесом пресування, оскільки при зниженні крупності меншає час і кількість енергії, що затрачуються на крихкі і пружні деформації матеріалу, і збільшується частка енергії і часу на корисні пластичні деформації. Для брикетів, що використовуються в побуті, верхня межа крупності становить 4-6 мм, для технологічних брикетів до 2 мм. У першому випадку це продиктовано умовами займистості, у другому – підвищеною щільністю структури, необхідною для подальшої термічної переробки.

Для ущільнення брикетної суміші при брикетуванні вугілля і антрацити зі зв'язувальними речовинами звичайно застосовують вальцові преси, що розвивають зусил-

ля пресування 20-50 МПа. Пресування бурого вугілля здійснюють в штемпельних пресах під тиском 80-120 МПа. Іноді буре вугілля брикетують в кільцевих пресах.

Таким чином, брикетування є однією з перспективних галузей, що забезпечує високий потенціал паливно-енергетичного комплексу і комунального господарства.

### 17. Термічна деструкція. Механізм перетворення вугілля

Вугілля здавна використовують як викопне паливо і як сировину для подальшої хімічної переробки. Хімічна промисловість, створена спочатку для виробництва органічних речовин на базі продуктів з вугілля (анілінові барвники, антисептики, лікарські засоби), приблизно з середини ХХ сторіччя все більше стала віддавати перевагу рідкій і газоподібній сировині (нафта і газ) з більш високим вмістом водню. Кам'яне вугілля, відповідно до його хімічного складу залишається основою для забезпечення хімічної промисловості ароматичними вуглеводнями, що отримуються при коксуванні вугілля, і вуглецевими продуктами, бідними воднем (вуглеграфітові матеріали).

Практично всі процеси використання вугілля пов'язані з його термічною і термохімічною деструкцією, шляхи і характер якої залежать, в основному, від ступеня метаморфізму і складу вугілля, температури і умов нагрівання, складу атмосфери. Найбільш поширені процеси термічної деструкції – це спалення і коксування вугілля. Крім того, в невеликих масштабах застосовуються процеси напівкоксування, газифікації, швидкісного піролізу, графітизації і гідрогенізації вугілля, кожний з яких має загальні закономірності й істотні відмінності.

Хімічні реакції, фазові переходи, формування твердих карбонізованих залишків і летких хімічних продуктів залежать від особливостей структури твердих горючих копалин, умов нагрівання та інших чинників.

Термічною деструкцією називається сукупність фізичних і хімічних перетворень, що протікають при нагріванні твердих палив. Вона відбувається під впливом на макромолекулу ТГК теплової енергії і в принципі протікає аналогічно термодеструкції ВМС (високомолекулярних сполук). Істотною відмінністю є ускладнення термодеструкції нерегулярністю і неоднорідністю структури ТГК.

Молекулярна неоднорідність твердих горючих копалин полягає в тому, що макромолекули містять велику кількість фрагментів, суттєво відмінних за складом і будовою. Відсутня характерна для ВМС регулярність в будові макромолекул, тобто певний порядок в чергуванні фрагментів структури.

Мікронеоднорідність органічної маси ТГК виявляється в наявності ділянок з різною впорядкованістю структури.

Вже при візуальному спостереженні розрізняють великі неоднорідні ділянки органічної маси. Петрографічно виділяють 5 груп, що включають 16 петрографічних мікрокомпонентів.

Мікромолекулярна структура вугілля дуже складна. У ній є і лінійно полімеризовані ділянки, і гетероциклічні структури, розташовані як в одній, так і в різних площинах. У мікромолекулярній структурі можна виділити принаймні три найбільш виражені внутрішньомолекулярні структурні ділянки: циклічно полімеризований вуглець, що утворює площинний моношар (або так звану ядерну частину) більшого або меншого



розміру; ланцюгова ділянка структури, утворена як лінійно полімеризованим вуглецем (карбололанцюг), так і гетероланцюгом, і, нарешті, периферійні групи. Питоме значення цих ділянок в загальній макромолекулярній структурі різне для петрографічних складових вугілля і змінюється зі ступенями метаморфізму.

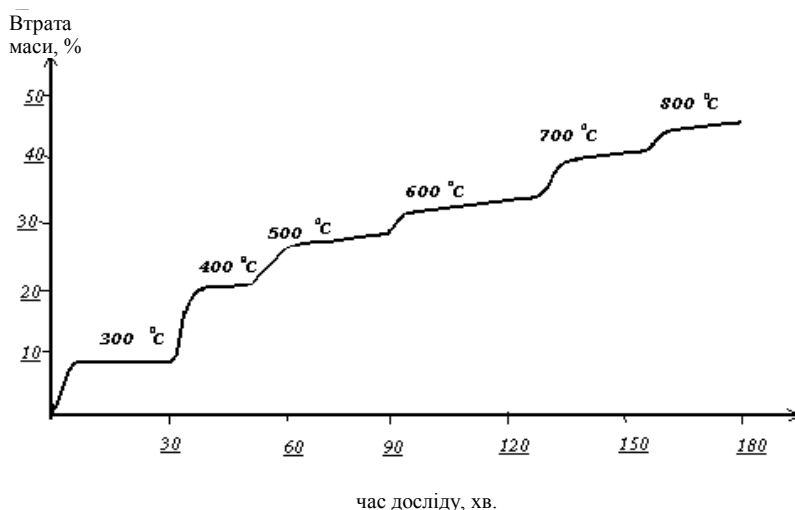
Наявність трьох принципово відмінних одна від одної ділянок, що характеризуються різною енергетичною активністю, зумовлює міжмолекулярну взаємодію у місцях контакту цих ділянок з утворенням надмолекулярних структур. У структурі речовини вугілля є статистично безперервний спектр енергій зв'язків різних типів: ковалентних (в ароматичних шарах, в ланцюгах і радикалах периферійної частини), іонних і координаційних (в кисеньвмісних групах), водневих (з кисень- і азотвмісними групами), а також міжмолекулярних, в тому числі дисперсійних (між ароматичними шарами) і т. п. Саме така модель внутрішньомолекулярної і міжмолекулярної (надмолекулярної) будови речовини вугілля дозволяє пояснити накопичені наукою про вугілля факти і, зокрема, дати опис внутрішньомолекулярних і надмолекулярних перетворень речовини вугілля при її нагріванні.

За сучасними уявленнями, термічна деструкція високомолекулярних сполук протікає за вільнорадикальним механізмом. Це означає, що вільна валентність, яка утворилася при первинному акті термічної деструкції, в залежності від типу хімічної реакції в ході подальших перетворень може або зберігатися протягом якогось часу, або зникати. При цьому до зникнення вільних валентностей приводять три основних типи процесів:

1. Взаємодія з вихідною речовиною, здатною віддати вільному радикалу або відібрати у нього один електрон.
2. Взаємодія вільного радикала з іншим радикалом за типом реакції рекомбінації або диспропорціонування.
3. Взаємодія вільного радикала з матеріалом стінки реактора.

У практичних умовах найбільш ймовірна взаємодія вільних радикалів з молекулами початкових речовин або розчинника і мономолекулярні перетворення вільних радикалів – ізомеризація або розпад.

Сполуки з комбінованою сполученою системою зв'язків характеризуються парамагнітними властивостями, жорсткістю структури, більш високою термостійкістю. Особливість їх піролізу полягає в тому, що термічне перетворення супроводжується подальшим розвитком системи сполучення (зв'язків різної природи) і утворенням при кожній температурі більш термостійких структур. Відбувається самостабілізація залишкового продукту внаслідок замикання ненасичених зв'язків при їх рекомбінації, диспропорціонуванні і донорно-акцепторній взаємодії молекулярних фрагментів, що утворилися. Це виражається в тому, як кінетична крива, що характеризує залежність втрати маси від тривалості нагрівання, швидко досягає межі при кожній температурі, тому з ізотермічною витримкою залишок мало змінює свою масу (рис. 2.4). У широкому діапазоні температур крива набуває ступінчастого вигляду, відображаючи стадійний характер піролізу таких високомолекулярних сполук. Полімери з відкритим ланцюгом менш термостійкі, ніж сполуки, в основний ланцюг яких входять ароматичні ядра. Наявність розгалужень при бічних заміниках в головному ланцюгу знижує термостійкість зв'язаних систем.



**Рис. 2.4.** – Кінетична крива, що характеризує залежність втрати маси зразка від тривалості нагрівання

Ще менш термостійкими є аліфатичні полімери, що не мають розвинутої системи полісполучення, наприклад, поліетилен, які при піролізі перетворюються, головним чином, на леткі продукти, причому їх дисоціація може протікати у вигляді ланцюгових реакцій.

Можна бачити, що при кожному новому, більш високому тепловому навантаженні відбувається швидка втрата маси, далі в ході деструкції, внаслідок стабілізації залишку, що конденсується, маса теж стабілізується на новому рівні. Термічне перетворення сприяє розвитку системи сполучення, що посилює жорсткість структури і термічну стійкість конденсованої фази. Рушійною силою її утворення є прагнення реагуючих речовин, що виникають внаслідок розщеплення первинної структури і їх активації, зменшити вільну енергію системи, головним чином, шляхом асоціювання та ізомеризації з утворенням сполук термічно більш стійких при даній температурі.

Реакції піролізу речовин з переважанням полісполучених зв'язків, хоч і протікають за радикальним механізмом, не є ланцюговими і при кожній даній температурі затухають внаслідок взаємодії і загибелі вільних радикалів. Тому для продовження процесу необхідно знову його ініціювати шляхом деструкції при більш високій температурі. Такий процес піролізу вугілля відповідає кінетичній схемі радикальної поліконденсації.

Особливістю піролізу вугілля, що відповідає радикальній поліконденсації, є те, що виникнення активних центрів вільних радикалів, макрорадикалів і ненасичених зв'язків, а також виділення низькомолекулярних продуктів в газову фазу і зміна елементного складу залишкової маси відбувається на першому рівні, тобто при деструкції, а утворення високомолекулярного і твердого продукту – на другому рівні. Асоціювання протікає з допомогою ковалентних і міжмолекулярних зв'язків і супроводжується загибеллю активних центрів. Загалом це визначає безповоротність піролізу вугілля. У цьому процесі термічна деструкція і асоціація невіддільні одна від одної, і тільки разом вони складають єдиний поліконденсаційний процес.

Реакція деструкції є лімітуючим етапом, для її здійснення потрібна висока

енергія активації. З меншою енергією активації або без неї йдуть реакції асоціювання в рідкій або газовій фазах внаслідок активованого стану і великої рухливості фрагментів, що утворилися. Тому в кожний даний момент за деструкцією невідступно йдуть реакції асоціювання. При цьому низькомолекулярні радикали, внаслідок, головним чином, диспропорціонування водню, утворюють рідку фазу і вуглеводні газової фази, а з високомолекулярних, частково дегідрованих сполук формується тверда фаза.

Рідка і тверда фаза співіснують і взаємодіють між собою так, що в залежності від їх співвідношення на певних стадіях процесу виникає пластичний стан, далі відбувається твердіння пластичної маси і формування науглецьованого продукту напівкоксу і коксу. Але якщо в рідкій і газовій фазах реакції асоціювання відбуваються з високою швидкістю, що сприяє стабілізації реагуючих речовин, то в твердій, тобто більш конденсованій фазі реакції асоціації сповільнюються внаслідок малої рухливості середовища і слабкої міжмолекулярної взаємодії. Тому в ході піролізу співвідношення швидкостей деструкції і асоціації змінюється в залежності від фазового стану піролізованої маси вугілля. Непостійність цього співвідношення обумовлює суперечливість термохімічного перетворення вугілля і метастабільність конденсованого продукту, що отримується при цьому.

Співвідношення, і певною мірою, коксівність кам'яного вугілля і вугільних шихт багато в чому визначаються кількістю, складом, структурою і властивостями рідкої фази пластичної маси, що утворюється у вугіллі при його термічній деструкції в інтервалі температур 300-550°C. Рідку фазу пластичної маси в кам'яному вугіллі утворюють петрографічні мікроелементи, що спікаються: екзиніт (спориніт і резиніт) та вітриніт усього метаморфічного ряду вугілля, за винятком довгополуменевого і пісного. Вихід рідкої фази пластичної маси з вітринітів у ряді метаморфізму вугілля змінюється за кривою з максимумом для жирного вугілля. Чим більше в кам'яному вугіллі спориніту і резиніту, при однаковому вмісті вітриніту, тим вищим є вихід рідкої фази, а чим більше у вугіллі фюзиніту, тим менше утворюється рідкої фази пластичної маси. Фюзиніт останньої не утворює і тому не спікається.

Деструкцією надмолекулярних сполук і, можливо, взаємопроникненням їх фрагментів в процесі термічного впливу пояснюється процес спікання.

Вугілля низької стадії метаморфізму, представлене кристалоподібними шарами, які утворюють просторовий сітчастий полімер, містить велику кількість неароматизованого вуглецю. Вуглецеві сітки порівняно малі і розташовані в полімерній масі хаотично. Температурна деструкція приводить до руйнування сітчастих надмолекулярних структур. З'єднання ("зшивки") ж вуглецевих сіток не відбувається через їх малий діаметр і погану впорядкованість. У процесі деструкції виділяється велика кількість рідких і газоподібних продуктів.

При переході до вугілля середньої стадії метаморфізму, яке має глобулярну структуру, великого значення набуває паралелізація кристалоподібних шарів в глобулах. При глобулярній структурі для утворення міжмолекулярних зв'язків велике значення має карбонільний кисень. Високий його вміст характерний для середньої стадії метаморфізму. При термічній деструкції легко руйнуються слабкі Ван-дер-Ваальсові міжглобулярні зв'язки. Карбонільний кисень евакуується у вигляді CO і CO<sub>2</sub>. Порівняно висока впорядкованість макромолекул всередині глобул приводить, ймовірно,

до з'єднання вуглецевих сіток, руйнування глобулярної структури і утворення коксу. Електронно-мікроскопічні дослідження підтверджують наявність сферичних структур як у вугіллі середньої стадії метаморфізму, так і в продуктах коксування вугілля марки Ж, К, ПС. Метод просвічування електронної мікроскопії довів можливість спостерігати у коксівному вугіллі розвиток мезофази від 4 нм на початку нагріву до 50 нм в кінці процесу коксування.

Антрацити, представлені фібрилярними надмолекулярними структурами, на етапі термічної деструкції повинні руйнуватися за внутріфібрилярними зв'язками. Міжфібрилярні міцні С-С зв'язки не дозволяють впорядкованим ділянкам мікрофібрил рекомбінуватися і зшиватися, що в кінцевому результаті виключає утворення коксу.

Розглянутому механізму піролізу вугілля відповідає загальна схема цього процесу, показана на рис. 2.5. Схема відображає протікання стадій і паралельно-послідовних реакцій поліконденсації з утворенням проміжних метастабільних фаз. З ними пов'язаний прямий перехід з твердого стану в твердий, систематичне, але обмежене на кожній стадії зменшення маси твердого залишку (Т), зміна виходу газової і парогазової (Г) фаз, виникнення, наростання і зникнення рідкої фази (Р), яка забезпечує розм'якшення вугілля, що спікається. На всіх стадіях процесу фази взаємодіють між собою і кожна з них в свою чергу залучається в поліконденсацію, внаслідок якої синтезуються нові метастабільні продукти – рідкі, тверді і газоподібні, утворюючи фази наступної стадії.

У зв'язку з розвитком машинобудування, авіаційної, атомної, напівпровідникової і інших галузей техніки зростає потреба в матеріалах для виготовлення деталей спеціального призначення, для роботи в умовах високих температур (до 3500°C), швидкостей, тиску і вакууму, в умовах агресивних і абразивних середовищ тощо. У рішенні ряду цих проблем, а також в інших галузях техніки провідне місце як конструкційний матеріал займає термо- і хімічно стійкий графіт.

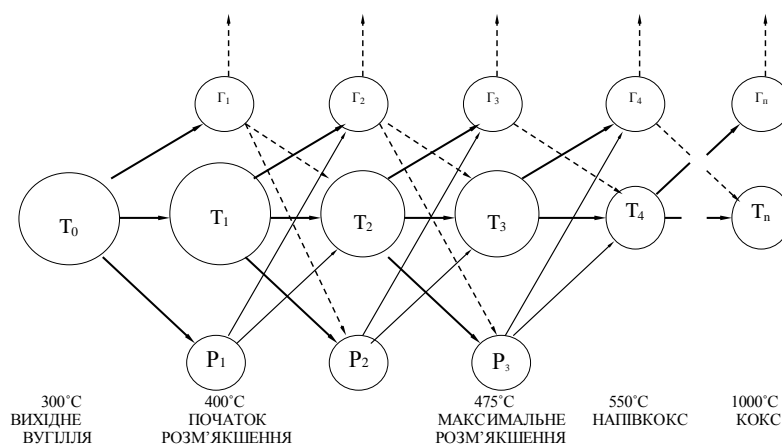


Рис. 2.5. – Загальна схема процесу піролізу

У техніці використовують такі властивості графіту: велика міцність при високих температурах, термостійкість, теплопровідність, хімічна інертність, самозмашувальні властивості, стійкість в потоках нейтронів, малий перетин захоплення нейтронів, стійкість до іонного бомбардування, здатність до глибокого очищення і інші.

Фізичні і хімічні властивості вуглецевих матеріалів багато в чому визначаються їх дисперсною і кристалічною структурою. У ряді випадків є широка можливість направленою формування дисперсної структури штучних вуглеводнів і графіту. Так, при виготовленні конструкційних матеріалів методами електронної технології технологічний ланцюжок включає дроблення і розсівання наповнювача (коксу) за фракціями, змішування порошку наповнювача зі зв'язувальною речовиною (пеком), пресування, додаткові просочення після випалення і графітизації.

Основний чинник, що впливає на кристалічну структуру вуглецевих матеріалів – температура термічної переробки. Високий ступінь досконалості структури штучного графіту досягається збільшенням температури обробки до 3000°C. Проте, не завжди цей чинник є достатньою умовою отримання високого ступеня графітизації. Ще в роботах Франклін було встановлено, що при термообробці різних вуглецьвмістних речовин одні можуть бути перетворені на графіт вже при 2300°C, в той час як структура інших навіть після нагріву до 3000°C суттєво відрізняється від правильних графітових ґраток. Перші отримали назву графітизаційноздатного вуглецю, другі неграфітизаційноздатного. Якщо для графітизаційноздатного вуглецю ступінь графітизації, визначена за міжшаровою відстанню при термообробці до 2800°C, наближується до одиниці, то для неграфітизаційноздатного вуглецю міра графітизації залишається практично на нульовому рівні.

Встановлено, що добре графітується кокс тих вуглецьвмістних речовин, які при карбонізації проходять пластичну стадію в інтервалі температур 425-560°C (нафтовий і пековий кокс, кокс полівінілхлориду і ін.). Якщо ж процес карбонізації не супроводжується пластичною стадією у вказаному інтервалі температур, то продукти карбонізації не графітуються аж до 2800°C (кокс термореактивних полімерів: поліакрилонітрилу, фенолформальдегідної смоли і ін.).

Приналежність органічних сполук до першого або другого класу за здатністю графітуватися часто зумовлюється їх хімічним складом. Як правило, легкографітизований матеріал дають органічні сполуки з великим вмістом водню. Навпаки, речовини, що містять мало водню або багато кисню, дають неграфітизований кокс. Але ця класифікація не дає відповіді на основне питання – яка структурна особливість вуглецевих матеріалів визначає здатність до графітизації.

Органічна маса твердих горючих копалин є термодинамічно нестабільним утворенням, яке зазнає глибоких перетворень при нагріванні. Перенесення закономірностей перетворення високомолекулярних сполук на поведінку вугільної речовини при нагріванні недостатньо правомірне внаслідок складності будови цієї органічної маси і різноманіття взаємодій, що протікають при її переробці. Характер термодинамічних перетворень вугілля визначається такими особливостями його структури:

- наявністю значного числа блоків з 2-10 ароматичних і гетероароматичних кілець, *p*-електрони яких пов'язані з аналогічними системами;
- наявністю великого числа аліфатичних містків і насичених циклів, що включають сульфідні, карбонільні, амінні групи, прості і складні етерні зв'язки;
- наявністю бічних ланцюгів аліфатичного характеру, а також численних полярних груп (карбоксильні, гідроксильні, тіоксильні, аміногрупи);
- наявністю гетероатомів – кисню, азоту, сірки та ін.;

- наявністю гідратно- і колоїднозв'язаної води;
- різноманітністю донорно-акцепторних взаємодій між органічною масою вугілля (тут і далі ОМВ) і мінеральними домішками.

Природно, що ці особливості, властиві в основному ОМВ всіх твердих горючих копалин, істотно розрізняються для гумусових і сапропелітових матеріалів, для твердих горючих копалин різного ступеня метаморфізму. Через це розрізняються у вельми широких межах і умови проведення термічного розкладу, вихід та склад продуктів термічного розкладу каустобіолітів торф'яної, буровугільної і кам'яновугільної стадій.

Термічні перетворення вугілля починаються при температурах близько 200°C. Проте вже при нагріванні до 120°C виділяються фізично зв'язана волога, адсорбовані вугіллям газу (діоксид вуглецю, метан, газу повітря). При цьому не спостерігається помітного розкладу ОМВ, хоча не виключені певні зміни її внутрішньої структури. При температурах понад 200 °C починається виділення води, що утворюється при термічному розкладі ОМВ, а також діоксиду вуглецю. Це результат достатньо складних хімічних перетворень, що зачіпають в основному зовнішні полярні групи.

У діапазоні 250-325°C процес розкладу вугільної речовини посилюється. Інтенсивно виділяється водяна пара, діоксид вуглецю, деяка кількість сірководню і органічних сполук сірки. На цій стадії помітно зменшується вміст кисню у вугіллі, особливо у вугіллі ранньої стадії метаморфізму. Проте і в цьому температурному інтервалі йде розщеплювання хімічних зв'язків лише на кінцевих ділянках макромолекул вугілля. Глибоких змін внутрішньої структури органічної маси вугілля ще не відбувається.

При температурах понад 325°C починається розклад основної органічної маси вугілля. Макромолекули вугілля розщеплюються з утворенням вільних радикалів, що рекомбінують і переходять в стабільні системи. При цьому процеси рекомбінації розвиваються в двох конкуруючих напрямках: утворення твердих висококонденсованих продуктів, які характеризуються підвищеним вмістом вуглецю і низьким – водню, і утворення рідких та газоподібних (летких) продуктів, збагачених воднем. Між цими групами продуктів і відбувається перерозподіл водню в ході термічного розкладу.

Глибокий розклад органічної маси вугілля, виділення рідких речовин (смоли) завершується при температурі близько 550°C. При 550°C одержують твердий залишок – напівкокс, тому процес термічної переробки, який закінчується при температурі 500-550°C, називають напівкоксуванням. При продовженні нагрівання протікають процеси подальшого ущільнення речовини напівкоксу, формування і розвиток мікрокристалітних графітоподібних структур. Ці процеси супроводжуються відщеплюванням газоподібних продуктів – в першу чергу водню, а також деяких кількостей аміаку, метану, оксиду вуглецю, азоту. Приблизно до 900°C завершується утворення твердого залишку – коксу. Нагрівання до вищих температур – аж до 2500-3000°C – веде до звільнення коксу від гетероатомів, зростання впорядкованості його структури, зміцнення (особливо при температурах вище 1800°C) мікрокристалітів графіту.

Характер руйнування хімічних зв'язків при термічному розкладанні значною мірою залежить від швидкості нагрівання вугілля. При повільному нагріві вибірково руйнуються найменш міцні зв'язки. При великій швидкості нагрівання деструкція також прискорюється, але відстає від темпу підвищення температури, тому зміщується до вищих температур. При перегріві вугілля одночасно розриваються і слабкі, і міцніші

зв'язки. Тому руйнування початкової органічної маси набуває більш випадкового характеру. При цьому, природно, утворюються крупніші фрагменти молекул, з яких формуються важкі фракції рідкої фази смол, головним чином асфальтени, збагачені кисень- і азотовмісними компонентами.

Найбільша кількість ненасичених і нестабільних продуктів розкладу вугілля утворюється в діапазоні 350-500°C. При цьому для горючих копалин низького ступеня метаморфізму, органічна маса яких містить найбільше число менш міцних хімічних зв'язків, максимум інтенсивності утворення нестабільних продуктів зміщений в зону низьких температур. У міру збільшення ступеня вуглефікації цей максимум зміщується до вищих температур.

Однією з найбільш важливих особливостей термічного розкладу вугілля є перерозподіл водню між продуктами цього розкладу. Це істотно відрізняє деструкцію вугільної речовини від термічного розпаду аліфатичних вуглеводнів і більшості полімерів, які при деструкції переважно переходять в газову фазу. При термічному розпаді вугільної речовини відбувається конденсація циклів з утворенням продуктів, збагачених вуглецем. Таким чином, продукт, що конденсується, утворюється при взаємодії вільних макрорадикалів і ненасичених молекул, отриманих переважно з дегідрованої або збідненої воднем частини залишкової маси вугілля.

Найбільш повно було вивчено термічне розкладання групи кам'яного вугілля, для якого характерний вихід летких в межах 15-40% і вміст вуглецю 80-90%. Особливістю цього вугілля є здатність утворювати при термічному розкладі міцний спечений або сплавлений кокс, а в зоні температур 400-480°C перебувати в своєрідному пластичному стані. Саме це вугілля є основною сировиною для найбільш поширеного в наш час процесу термічної переробки вугілля – високотемпературного коксування. Коксівне вугілля за фізичними характеристиками займає особливе місце в генетичному ряді вугілля. Його відрізняють мінімальні значення коефіцієнтів теплопровідності, дійсної густини, питомої абсорбції поверхнево-активних речовин з розчину і в той же час здатність давати максимальний вихід екстракту при високотемпературній екстракції. Водночас коксівне вугілля відносно збіднене киснем і відрізняється великим вмістом водню, пов'язаного з вуглецем.

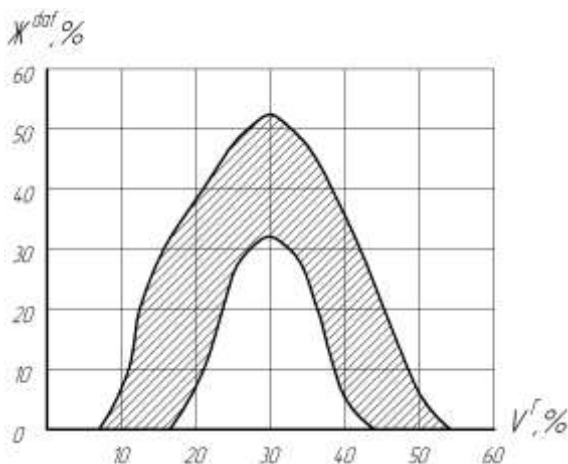
Здатність вугілля однакового ступеня метаморфізму і схожого петрографічного складу до переходу в пластичний стан визначається ступенем відновленості, тобто головним чином співвідношенням вмісту водню і кисню і їх зв'язками в структурі органічної маси. Саме це впливає на узгоджену зміну ряду специфічних властивостей вугілля, що досягають екстремуму для вугілля середнього ступеня метаморфізму. Характерний мінімум діелектричної проникності вугілля, наприклад, зумовлений для жирного і коксового вугілля зменшенням числа кисневих функціональних груп і водневих зв'язків.

Саме для найбільш придатного до утворення рухомої пластичної маси жирного вугілля характерне найбільше значення відношення Н/О – воднево-кисневого індексу. Ароматичні структури органічної маси вугілля цього типу залишаються такими, що порівняно мало конденсуються. Число ароматичних циклів в структурних одиницях жирного і коксівного вугілля складає 3,5-3,7 проти 2,9 – для довгополуменового вугілля. Тому рідкі продукти первинного розкладу органічної маси цього вугілля мають значну рухливість.

За допомогою відновних процесів, що приводять до утворення коксівного вугілля, можна пояснити і підвищену гідрофобність вугілля, яка досягає максимуму саме у жирного і коксівного вугілля. Все це веде до того, що в зоні температур, відповідній максимуму термічного розкладу органічної маси коксівного вугілля утворюється значна кількість рідких продуктів розкладу, близьких за структурою до вихідного вугілля і здатних диспергувати тверду фазу.

Можна встановити такі основні етапи механізму переходу в пластичний стан вугілля:

- 1) перерозподіл водню і вибіркове гідрування частини проміжних продуктів, що утворюють тверду фазу;
- 2) формування полідисперсної системи і виникнення безперервного спектру молекулярних мас проміжних продуктів;
- 3) досягнення максимальної текучості в умовах зменшення кількості рідкої фази за рахунок зниження її молекулярної маси;
- 4) зародження і розвиток надмолекулярних (твердофазних) утворень в пластичній масі вугілля, її структуризація і отвердіння в ході ароматизації.



**Рис. 2.6.** – Залежність виходу рідких нелетких складових пластичної маси ( $J^{daf}$ , %) від виходу летких речовин з вугілля ( $V^r$ , %)

На рис. 2.6 представлена залежність виходу рідких складових (далі РНС) від ходу летких речовин з фічно однорідного (вміст вітриніту близько 90%) вугілля льного Донбасу. Із зростанням ступеня метаморфізму вугілля вихід РНС змінюється, максимум на кривій знаходиться в зоні вугілля з виходом летких речовин 27-32%.

Для типового спікливого донецького вугілля характерний такий вихід РНС (% на горючу масу):

Газове	5-35	Жирне	35-70
Коксівне	20-45	Піснувато-спікливе	2-20.

Властивості РНС, отриманих з вугілля різного ступеня метаморфізму, також істотно відрізняються.

Вихід продуктів термічної деструкції з вугілля за методом ХПІ (Харківський політехнічний інститут) істотно залежить від петрографічного складу, що впливає з рис. 2.6, вихід РНС з вітринітових концентратів вугілля змінюється за кривою з максимумом в зоні добре спікливого жирного вугілля. Карбоїди екзиніту виявляють незначну спікливість ( $R=10$ ). Карбени РНС екзиніту і вітриніту характеризуються практично однаковою спікливістю ( $R=49$  і  $R=48$  відповідно), спікливість асфальтенів і мальтенів РНС екзиніту дещо нижча, ніж відповідних компонентів РНС вітриніту. Знижена спікливість екзиніту в порівнянні з вітринітом зумовлена підвищеним виходом з нього летких речовин (65, 13%), що пояснює неспікливість антрациту при використанні методу Рога.



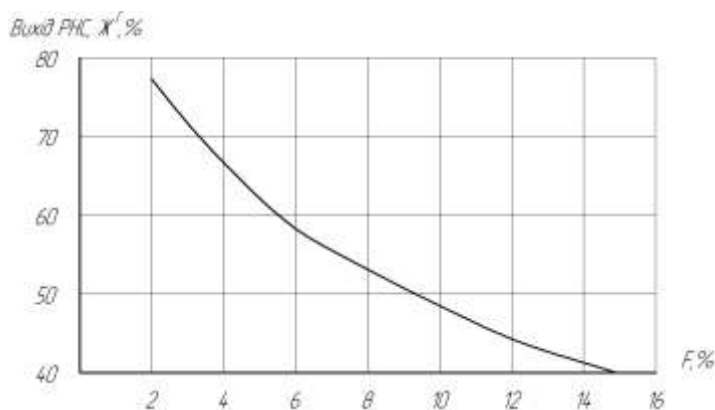


Рис. 2.7. – Залежність виходу РНС від вмісту фюзиніту у вугіллі

На рис. 2.7 представлена залежність виходу РНС від вмісту фюзиніту в пробах різного ступеня збагачення донецького жирного вугілля. Підвищення вмісту фюзиніту у вугіллі приводить до помітного зменшення виходу РНС в приймач центрифуги, оскільки вони сорбуються фюзинітом. Цим пояснюється значно менший вихід РНС з окремих різновидів вугілля

Печорського, Карагандинського, Кузнецького та інших басейнів.

Таблиця 2.18 – Склад і властивості РНС з екзиніту/вітриніту

Фракція	Склад і властивості РНС, %	Спикливість, %	Спикливість за індексом Рога, R1, од.
РНС	–	54,60/28,34	53/68
Мальтени	27,3/6,3	91,85/88,25	21/28
Асфальтени	7,1/8,8	74,41/52,31	52/66
Карбени	60,2/29,3	56,97/42,24	49/48
Карбоїди	5,4/55,6	48,23/32,14	10/0
Сума розчинних речовин	94,6/44,4		

Дані дослідження вугілля різного ступеня відновленості підтвердили, що вихід РНС з відновленого вугілля значно вищий, ніж з маловідновленого. При цьому вихід легких речовин з РНС вищий, а вміст в них вуглецю нижчий у маловідновленого вугілля, що вказує на меншу термостійкість і меншу молекулярну масу РНС, які виділяються з пластичної маси цього вугілля (рис. 2.8). Попереднє окиснення вугілля різко зменшує вихід РНС. При цьому змінюються і властивості: зменшується термічна стійкість і погіршується спикливість. Груповий компонентний аналіз показав, що окиснення вугілля приводить до різкого збільшення вмісту в РНС термічно нестійких мальтенів, а також найбільш високомолекулярних карбоїдів, що не спікаються.

Були досліджені: 1) цілі шматочки вугілля, спеціально випиляні за розмірами завантажувального патрона центрифуги ХПІ (діаметр 18 мм, висота 26 мм); 2) ситова фракція вугілля крупністю 3-7 мм; 3) відсіяна з фракції вугілля 3-7 мм ситова фракція 1-3 мм; 4) аналогічним чином приготована ситова фракція вугілля крупністю 0-3 мм. Визначили, що вихід РНС зростає із збільшенням розмірів початкових зерен (більш ніж на 15%). Виявили, що РНС з одного і того ж вугілля, але різної крупності, відрізняються не тільки за виходом, але і за груповим компонентним складом. Так в РНС з ситової фракції газового вугілля крупності 3-7 мм міститься удвічі більше мальтенів, у півтора раза більше карбенів і на 1/3 менше карбоїдів, ніж в РНС з фракції цього ж вугілля 0-3 мм. Лише вміст асфальтенів в РНС для проб вугілля різного розміру зерен залишається практично однаковим.

Зі збільшенням крупності всіх типів спікливого вугілля від 0-3 до 3-12 мм вихід РНС помітно збільшується.

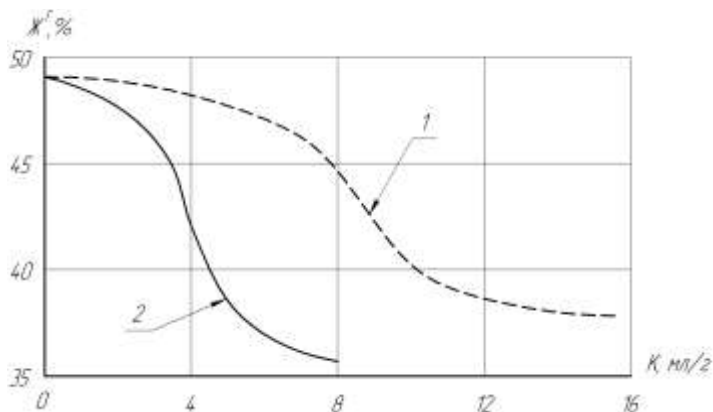


Рис. 2.8. – Залежність виходу РНС від кількості поглиненого вугіллям кисню при різних температурах окиснення (1 – 20°C, 2 – 90°C)

Спікливість РНС вугілля марок Г і Ж зі збільшенням крупності істотно підвищується, а для вугілля марки Д і особливо ПС, навпаки, знижується. При цьому для більших зерен вугілля марок Г, Ж, Д характерна менша хімічна термостійкість РНС, ніж для дрібних зерен відповідних проб вугілля. Зі збільшенням крупності зерен вугілля марок Г і Ж від 0-3 до 3-12 мм в РНС збільшується вміст суми розчинних

спікливих речовин (мальтенів, асфальтенів і карбенів). РНС з вугілля марки ПС дрібнішого помелу термічно малостійкі, що знижує їх спікливість.

Ці явища можна пояснити особливостями процесу перерозподілу водню при термічній деструкції різного вугілля, що більш повно здійснюється в крупних зернах. Частка структур, що конденсуються, в елементарній структурній одиниці макромолекули вітриніту, наприклад, газового вугілля, невелика, а кількість ароматичних структур обмежена, що збільшує розчинність РНС вугілля крупнішого помелу. Розчинність же РНС вугілля марок Д і ПС знижується з укрупненням помелу, оскільки воно характеризується великим вмістом ароматичних структур, які гідруються важче.

Отримані дані дозволяють вважати, що в крупних зернах можлива повніша взаємодія первинних низькомолекулярних продуктів з вугіллям, що частково розклалося, в результаті уповільнення дифузійних процесів. Це приводить до збільшення виходу РНС з крупних зерен і відповідно до зміни їх властивостей, зокрема зниження молекулярної маси.

Аналізуючи криві динаміки виходу продуктів деструкції з підвищенням температури, слід зазначити:

- 1) утворення РНС при термічній деструкції вугілля відбувається в інтервалі 350-600°C;
- 2) у всіх випадках виділенню РНС передують утворення помітної кількості летких речовин (від 2 до 7%), з чого видно, що перетворення вугілля на пластичний стан є наслідком термічної деструкції макромолекулярної структури речовини вугілля.

З підвищенням кінцевої температури нагріву газового вугілля РНС значною мірою збагачуються карбоїдами; в той же час компонентний склад РНС, що отримуються при нагріванні жирного вугілля до 500°C, практично залишається постійним. Це вказує на глибші структурно-хімічні перетворення РНС газового вугілля при порівняно низьких температурах, ніж це відбувається у разі більш метаморфзованого вугілля.

Отримані дані показують, що, збільшуючи швидкість нагрівання, можна підвищити концентрацію РНС в результаті різних швидкостей реакцій первинного руйнування структури (після активаційного бар'єру вони протікають з великою швидкістю) і вторинних перетворень фрагментів макромолекул. При збільшенні швидкості нагрі-

вання вугілля кількість первинних фрагментів деструкції, що утворюються за одиницю часу, як правило більше, ніж їх зменшення в результаті вторинних перетворень (структуризація, новий розпад і т.д.).

## 18. Піроліз ТГК

Під час нагрівання ТГК без доступу повітря відбуваються складні перетворення, характер яких залежить як від хімічної будови речовин, які складають органічну масу ТГК, так і від умов їх нагрівання. Внаслідок термохімічних перетворень, які при цьому відбуваються, утворюються в неоднаковій кількості і різного складу газо- і пароподібні, а також тверді продукти.

Поведінка кам'яного і бурого вугілля при нагріванні принципово різна. Буре вугілля при нагріванні не розм'якшується, при цьому відбувається виділення легких речовин, які частково розкладаються. В залишку утворюється більш або менш монолітний напівкокс, що зазнав сильної усадки. При напівкоксованні бурого вугілля розрізняють три температурні зони:

- 1) зона попереднього нагрівання до 100°C;
- 2) зона сушки 100-125°C;
- 3) зона напівкоксовання 225-500°C.

Під час попереднього нагрівання вугілля розширюється, причому дуже швидке нагрівання може привести до розпушення шматків або навіть до руйнування структури напівкоксу. В процесі сушки виділяється вода при одночасній усадці вугілля. Вище 225°C відганяються продукти напівкоксовання (смола, бензин, вода і газ) і відбувається подальша усадка. Вище 500°C закінчується утворення напівкоксу.

Кам'яне вугілля середнього ступеня вуглефікації має зону розм'якшення при 350-550°C. При нагріванні також розрізняють три температурні зони:

- 1) зона від початку нагрівання до початку розм'якшення вугілля при 350°C;
- 2) пластична зона від 350 до 550°C;
- 3) зона утворення коксу вище за 550°C.

При переході вугілля в пластичний стан посилюється орієнтація ароматичних шарів. Внаслідок відщеплення бічних ланцюгів в ароматичних сполуках відбувається упорядкування паралельних площинних шарів з вирівнюванням відстаней між ними. Цей процес, який називають передграфітизацією, протікає неповно внаслідок повторного зміцнення вугільної речовини і обмеження можливості інтенсивного руху молекул. Чим ширша зона розм'якшення вугілля, тим інтенсивніше протікає передграфітизація. Передграфітизація жирного вугілля, що має найбільший період розм'якшення, протікає інтенсивніше, ніж у кам'яного вугілля з більш низьким або більш високим виходом легких речовин. Менша інтенсивність передграфітизації зумовлює знижену міцність коксу.

Внаслідок пластичності вугільної речовини в залежності від умов коксування утворюються пористий, скловидний, пінистий або спечений кокс. З жирного вугілля утворюється дуже пінистий, коксоподібний продукт, що легко руйнується, якщо під час нагрівання вугілля має можливість вільно розширюватися. Якщо такої можливості немає, то утворюється твердий щільний кокс з дрібнопористою структурою.

Високомолекулярна природа більшої частини речовин викопного вугілля, його поліструктурність зумовлюють складний характер процесів термохімічних перетворень, що супроводжуються у випадку спіклого кам'яного вугілля утворенням в інтервалі температур 350-550°C пластичної маси, властивості якої визначають в звичайних умовах коксування можливість сплавлення вугілля і утворення коксу з необхідними фізико-механічними властивостями.

Загальноновизнаним є положення про те, що необхідною умовою сплавлення вугілля є обов'язковий його перехід в пластичний стан. За сучасними уявленнями, пластична маса з вугілля і його петрографічних мікрокомпонентів, що спікаються, являє собою складну неоднорідну фізико-хімічну систему, яка складається з безперервно змінюваних в процесі нагрівання без доступу повітря парогазових летких речовин, рідких (в'язкотекучих) нелетких, а також твердих (висококонденсованих) продуктів, що утворюються внаслідок термічної деструкції молекул речовин початкового вугілля і взаємодіючих між собою уламків (радикалів) різної молекулярної маси, складу і будови. При цьому важливу роль відіграють поліконденсаційні процеси, які відбуваються одночасно.

Спикливістю називається здатність вугілля утворювати з окремих зерен при їх нагріванні без доступу повітря грудковий пористий залишок, що спікся (напівкокс і кокс). Спиклива здатність – це здатність розрізаних зерен вугілля при нагріванні без доступу повітря запікати різні інертні (неспикливі) тверді матеріали з утворенням шматка тієї або іншої міцності.

У спіканні вугілля беруть участь всі компоненти, що складають пластичну вугільну масу, хоч їх роль в цьому процесі різна. Тверді складові вугільної пластичної маси (неспикливі: фюзиніт, мінеральні компоненти вугілля, висококонденсовані продукти деструкції) суттєво впливають на процес сплавлення, відіграючи роль хімічно активного наповнювача. У зв'язку з тим, що хімічні реакції взаємодії продуктів деструкції протікають в основному на поверхні твердих компонентів, велике значення має змочуваність їх поверхні рідкими нелеткими продуктами.

Пари і гази термічної деструкції вугілля сприяють протіканню процесів спікання, активізуючи міграцію рідких нелетких продуктів всередині вугільної маси, що нагрівається, і утворення просторово-безперервної пластичної системи.

Основну роль в процесах спікання відіграють рідкі нелеткі продукти, що не видаляються з пластичної системи у вигляді пари і газів. Вони беруть активну участь у встановленні контакту між окремими зернами вугілля, яке взаємодіє з твердими компонентами пластичної маси, парами і газами, що одночасно самі зазнають термічної деструкції з утворенням зв'язуючого скелета напівкоксу.

Процес спікання вугілля закінчується при 500-550°C утворенням суцільного тіла напівкоксу. При подальшому нагріванні до 1000°C і більше протікають в основному поліконденсаційні процеси з відщепленням низькомолекулярних продуктів  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  і упорядкування структури твердого залишку, що приводить до утворення високотемпературного коксу, потім термографітів.

При нагріванні напівкоксу від 500-550°C до більш високої температури продовжуються і процеси термічної деструкції, але утворюються в основному газоподібні, а не рідкі (смолисті) продукти.

Процес утворення з вугілля і шихт матеріалу, що спікся, – напівкоксу і отримання з нього високотемпературного грудкового коксу називається коксоутворенням. Отже, спікання правильно розглядати лише як обов'язкову стадію більш широкого процесу – коксоутворення. Велике значення для коксоутворення має втрата шихтою маси, що продовжується при перетворенні напівкоксу на кокс, за рахунок газоутворення – до 25-30% маси напівкоксу (майже 50% об'єму загального виходу летких речовин з початкового вугілля). Така значна втрата маси твердого напівкоксу супроводжується відповідним зменшенням його об'єму. Стисненню напівкоксу (усадці) перешкоджає жорсткість його структури, внаслідок чого відбувається розтріскування суцільної маси напівкоксу і утворення окремих різних за розмірами грудок коксу. Саме це явище являє собою завершення всього процесу коксоутворення в умовах шарового коксування вугілля і шихт.

Здатність вугілля при звичайних умовах коксування в камерних печах утворювати грудковий кокс з певними фізико-хімічними властивостями, що задовольняють промисловим вимогам за міцністю і розміром, називається коксівністю. Усе коксівне вугілля є спікливим, але не все спікливе вугілля є коксівним. З кам'яного спікливого вугілля тільки вугілля марки К – коксівне. Коксівністю наділені і промислові суміші вугілля різних марок (вугільні шихти). Коксівність – поняття багато в чому технологічне; вона значною мірою залежить від технологічних умов підготовки і коксування вугілля. Тому коксівність вугілля оцінити тільки одним яким-небудь методом неможливо. Для цього потрібне застосування комплексу методів, здатних охарактеризувати всі сторони коксоутворення, особливо процесів спікання вугілля і розтріскування напівкоксу при перетворенні його на кокс.

У процесі піролізу при постійному нагріванні у вугіллі відбуваються істотні зміни. Спочатку при температурах до 125-160°C випаровується волога, а потім починається розклад органічної маси бурого вугілля. По мірі протікання процесу видаляються кисень, водень і азот, а твердий залишок збагачується вуглецем. На початкових стадіях при температурах до 200°C кисень виділяється в основному у вигляді діоксиду вуглецю і пірогенетичної води за рахунок відщеплення функціональних груп, що супроводжується реакціями конденсації радикалів, які залишаються.

Азот палива виділяється у вигляді аміаку, інших азотистих сполук і у вільному стані. Кисень палива також починає переходити в феноли, жирні кислоти і інші кисеньовмісні речовини.

При піролізі бурого вугілля в інтервалі температур 200-350°C відбувається плавне зменшення твердого залишку, виділення пари і газів збільшується лише на 6-7%. Зона від 350 до 450°C характеризується підвищенням швидкості виходу парогазової фази і більш різким зменшенням виходу твердого залишку. У температурному інтервалі 450-550°C відбуваються невеликі зміни виходу як твердого залишку, так і парогазової суміші.

Кількість і склад продуктів піролізу залежать від розміру частинок вугілля, швидкості і кінцевої температури нагрівання.

При збільшенні розміру частинок вугілля дещо меншає вихід смоли напівкоксування і підвищується кількість пірогенетичної води і газу, що пов'язано з наявністю різниці температур між зовнішньою поверхнею і центром частинки, пропорційної теп-

лопровідності і розміру частинок. Процес піролізу всередині частинки відстає у часі від більш нагрітих периферійних ділянок. Леткі продукти, що утворюються всередині частинки, дифундують до її поверхні, проходять зони підвищення температури і зазнають повторних термічних перетворень.

Визначальний вплив на вихід і склад продуктів піролізу має кінцева температура, до якої нагрівають вугілля. Підвищення кінцевої температури приводить спочатку до зростання (в зоні напівкоксування), а потім до зниження виходу смоли, збільшення виходу газу і зниження виходу твердого залишку. Разом із температурою, на вихід продуктів напівкоксування істотно впливає швидкість нагрівання вугілля. При швидкісному напівкоксуванні за рахунок зменшення виходу газу, пірогенетичної води і напівкоксу зростає вихід рідких продуктів. Це пояснюється тим, що при швидкому нагріванні вугілля смола відразу ж покидає частинки у вигляді пари, не зазнаючи повторних перетворень. При повільному проведенні процесу середні і важкі фракції смоли, проходячи через периферійні ділянки вугільних частинок, розкладаються з утворенням додаткової кількості легкокиплячих фракцій і газу або, конденсуючись, взаємодіють з твердою фазою. Тверді продукти, що утворюються при конденсації важких фракцій смоли, поліпшують якість напівкоксу, істотно збільшуючи його міцність.

Стадії термічного розкладу:

а) сушка протікає при кімнатній температурі, інтенсифікується з підвищенням температури нагрівання і практично закінчується при 105-110°C;

б) 110-200°C – виділення гігроскопічної і колоїдно-зв'язаної вологи, а також оклюдованих газів, початок термічної деструкції торфу і бурого вугілля;

в) 200-(300-350)°C – термічна підготовка. Утворюються газоподібні продукти термічної деструкції (CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub>), відбувається відщеплення термічно нестійких кисеньвмісних груп;

г) 300-500°C – напівкоксування. Посилення термічної деструкції органічної маси вугілля з інтенсивним виділенням газів і парів, а також зі спікливого вугілля рідкої фази (продукти – напівкокс, первинний газ, смола);

д) 550-800°C – середньотемпературне коксування. Посилення процесів деструкції з одночасною інтенсифікацією процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

е) 900-1100°C – високотемпературне коксування з переважанням процесів синтезу (продукти – кокс, газ, смола);

з) 1300-3000°C – графітизація (термографіт, газ).

#### **Продукти напівкоксування**

Склад і вихід продуктів напівкоксування залежать від виду ТГК, ступеня вуглефікації і температури піролізу (таблиця 2.19).

У процесі напівкоксування ТГК зазнають складних перетворень, що супроводжуються перерозподілом хімічних елементів органічної маси між твердими, рідкими і газоподібними продуктами. Характер цього перерозподілу залежить від природи і ступеня метаморфізму ТГК, що видно з таблиці 2.20.

Таким чином, найбільш "рухливими" елементами у вугіллі є водень і кисень, причому найбільша інтенсивність виділення цих елементів у сапропелітів, а у гумусового вугілля вона знижується із зростанням ступеня вуглефікації.

Таблиця 2.19 – Вихід продуктів напівкоксування (% на суху масу)

Вид ТГК	Напівкокс	Первинна смола	Пірогенетична вода	Первинний газ
Торф	33,6-50,9	7,7-23,1	14,2-26,8	15,9-31,8
Підмосковне буре вугілля	71,0-76,0	5,5-14,3	2,5-12,6	5,8-21,0
Олександрійське буре вугілля	55,4-61,8	10,6-15,8	7,4-9,2	18,3-21,1
Кизеловське кам'яне вугілля	73,0	16,7	2,5	7,8
Донецьке вугілля: марки Д	70,1-74,3	10,3-18,1	3,1-8,7	10,7-16,5
марки Г	75,8	10,3	3,6	10,3
марки К	84,8	5,8	1,7	7,7
марки ПС	91,1	2,4	0,5	6,0
Сапропеліт (балхашит)	10,3	65,9	8,4	15,4
Ліптобіоліт (піропісит)	13,2	68,3	3,8	14,7
Горючий сланець прибалтійський	52,6-86,4	8,2-34,1	1,8-9,9	2,7-6,1
Горючий сланець волзький	75,6-79,1	9,6-11,6	6,4-7,2	4,9-5,7
Горючий сланець прибалтійський	14,2*	59,0*	8,1*	18,7*

\* на горючу масу

Таблиця 2.20 – Кількість елементів, що містяться в твердому залишку при 500°C (% до початкового вугілля)

Вид ТГК	С	Н	Н	О
Сапропеліти	54-61	21-27	17-32	17-32
Буре вугілля	78-83	36-39	-	14-43
Молоде кам'яне вугілля	75-82	35-60	68-85	10-52

**Напівкокс.** Зольність напівкоксу вища за зольність початкового вугілля (або шихти), оскільки мінеральні компоненти при температурі напівкоксування практично не вилучаються.

Вихід летких речовин з напівкоксу залежить від їх виходу з вугілля, становлячи 23-25% від початкового.

Вміст вуглецю в напівкоксі завжди вищий, ніж у початковому вугіллі, причому, чим молодше вугілля, тим більше зростає вміст вуглецю в напівкоксі. Так, якщо у вугіллі вміст  $C^{daf}$  – від 68 до 85%, то в напівкоксі – від 84,4 до 91,8%. Вміст водню у вугіллі змінюється від 9,15 до 3,86%, а в напівкоксі – 4,38 – 2,65%, тобто на 5,3 і 1,7%. Вміст кисню в напівкоксі не перевищує 5%.

Таким чином, напівкокси завжди мають близький елементний склад і збагачені вуглецем, що підвищує їх якість як енергетичного палива, тому що теплота їх згорання (32-35 МДж/кг) значно вища, ніж у вихідного молодого вугілля і торфу. У залежності від спікливості вугілля напівкокс може бути спеченим або залишатися в шматках і зернах.

Напівкокс має підвищену пористість (40-45% проти 5-6% у вугілля) і відповідно малу насипну щільність (0,5-0,6 т/м<sup>3</sup>). Він має високу реакційну здатність до CO<sub>2</sub>, добре горить, легко запалюється.

Елементарні структурні одиниці напівкоксу відрізняються від вихідного вугілля більшим ступенем конденсації, що дозволяє говорити про принципову схожість процесу термодеструкції і метаморфізму в природних умовах.

**Газ напівкоксування (первинний газ)** прийнято називати *прямим* до конденсації з нього пари і вловлювання газового бензину і *зворотним* після видалення компонентів первинної смоли і газового бензину. Склад зворотного первинного газу залежить від технологічних умов процесу, сировини і конструкцій печей (табл. 2.21).

З підвищенням температури напівкоксування склад первинних газів помітно змінюється (табл. 2.22).

**Первинна смола** являє собою складну суміш різних органічних речовин, що конденсуються з газу напівкоксування (прямого газу) при температурі 30-50°C. Як правило, вона залишається рідкою при кімнатній температурі, маючи різну в'язкість, однак деякі торфи і буре вугілля дають іноді густі первинні смоли через наявність в них значної кількості твердих парафінів. Густина смоли близька до одиниці (0,845-1,078), колір змінюється від жовто-бурого до темно-бурого.

**Таблиця 2.21 – Приблизний склад первинних газів (об'ємні проценти) і теплота їх загоряння**

Компоненти газу	З сапропелітів	З торфів	З бурого вугілля	З кам'яного вугілля
CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	23-24	50-55	10-20	1-7
CO	9-10	17-18	5-15	1-6
C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	5-6	3- 4	1-2	3-5
O <sub>2</sub>	-	-	0,1-3,0	0,1-0,8
H <sub>2</sub>	10-12	3- 4	10-30	10-20
CH <sub>4</sub> і гомологи	40-41	10-12	10-25	55-70
N <sub>2</sub>	8-9	6-7	10-30	3-10
Q <sub>h</sub> , МДж/м <sup>3</sup>	22,2-23,0	9,6-10,0	14,6-18,8	27,2-33,4

**Таблиця 2.22 – Склад первинних газів з довгополуменевого вугілля**

Температура напівкоксування t, °C	CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	CO	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	CH <sub>4</sub> і гомологи	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
420	15,4	8,4	9,6	33,6	21,2	10,4	5,6
500	6,2	6,2	4,6	40,3	14,4	24,8	5,7
550	5,0	5,2	2,2	41,4	6,8	34,3	6,2

У залежності від природи, ступеня вуглефікації і складу ТГК в первинній смолі виявлені:

- граничні вуглеводні – C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>, від пентану до C=30-35;
- неграничні вуглеводні жирного ряду – C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> (олефіни) і C<sub>n</sub>H<sub>2n-2</sub> (діолефіни);



- ароматичні вуглеводні (незначна кількість бензолу, толуол, ксилоли, а також мезитилен, стирол і ін.);
  - конденсовані ароматичні сполуки (нафталін, тетралін, декалін, дифенілметан, метиловані гомологи нафталіну і антрацену);
  - нафтени (циклогексан і ін.);
  - феноли, головним чином вищі, і незначна кількість одноатомного фенолу;
  - органічні основи – найпростіші гомологи піридину – піколіни, лутидіни, колідіни, а також хінолін і його гомологи, піридин;
  - карбонові кислоти (оцтова, олеїнова), а також кетони і спирти – в невеликих кількостях;
  - етер – в первинних смолах тільки з торфу і бурого вугілля, що містять віск.
- Дослідження первинної смоли проводяться:
- для визначення вмісту в ній окремих класів і сполук при вивченні молекулярної структури і хімічної природи речовин, що входить до складу ТГК;
  - для визначення вмісту продуктів, що мають практичну цінність як моторне паливо (бензин, газ), мастило і сировина для хімічної промисловості.

**Середньотемпературне коксування (СТК).** Здійснюючи його, одержують середньотемпературний кокс, смолу СТК, газовий бензол-бензин, газ СТК.

СТК застосовується в основному для переробки спікливого малометаморфізованого кам'яного вугілля (типу газового) і бурого вугілля (процес Рамлера і Білкенрота) з високим виходом летких речовин. Кокс за цим методом менш міцний, ніж високотемпературний, але він має високу реакційну здатність, придатний для газифікації, інших технічних потреб, і більш цінним паливом, ніж початкове вугілля.

Смола за своїм складом наближується до відповідних первинних смол, але відрізняється від них більш високою щільністю і підвищеним вмістом ароматичних сполук. У рідких погонах смоли СТК кам'яного вугілля міститься 35 – 45% фенолів, причому, на відміну від первинних смол, значну частину їх складають карболова кислота і крезолі. Нейтральні масла представлені сумішшю ароматичних і аліфатичних вуглеводнів.

Легкі вуглеводні, що конденсуються з газу, являють собою ароматизований бензин, який називають газовим бензолом-бензином. Використовується з легкими погонями смоли як моторне паливо. Основною особливістю цих продуктів є наявність в них значної кількості бензолу і його гомологів.

Зворотний газ СТК містить більше водню і менше метану, ніж газ напівкоксування, і має теплоту згоряння  $Q_H=25$  МДж/м<sup>3</sup>.

**Високотемпературне коксування (ВТК).** При високотемпературному коксуванні кам'яного вугілля одержують наступні продукти:

- тверді – кокс різних сортів;
- рідкі – кам'яновугільна (коксова) смола і надсмольна вода;
- газоподібні – аміак, сірководень, суміш пароподібних бензольних вуглеводнів, зворотний коксовий газ.

Основне значення в утворенні хімічних продуктів ВТК в сучасних коксових печах має склад шихти, температура і період коксування, а також розмір (об'єм) підсклепінного простору камери, який визначає тривалість перебування в ньому газу. У підс-

клетинному просторі продукти зазнають подальшої ароматизації і утворюються компоненти високотемпературної смоли, "сирого бензолу" і газу. При ВТК відбувається перерозподіл хімічних елементів між продуктами коксування (табл. 2.23), причому основна кількість вуглецю знаходиться в твердому залишку (коксі), водень переходить в коксовий газ, а кисень – у пірогенетичну воду і газ.

**Високотемпературною кам'яновугільною смолою** прийнято називати складну суміш великого числа рідких органічних продуктів коксування, що конденсуються з газу при охолодженні до 20-40°C (таблиця 2.24). Вихід смоли в залежності від складу шихти і режиму коксування змінюється від 1,5 до 6,0%. Практично на коксохімзаводах він становить 3,0-3,5% від сухої шихти. Густина смоли становить звичайно 1,17-1,19 і підвищується із зростанням температури.

**«Сирий бензол»** являє собою суміш пароподібних органічних сполук, що утворюються при ВТК і не конденсуються з газу зі смолою. У виробничих умовах їх витягують з газу сорбцією спеціальними кам'яновугільними або нафтовими маслами, а іноді активованим вугіллям або шляхом виморожування. По суті "сирий бензол" є легкою частиною легкої фракції коксової смоли, його компоненти увійшли б у неї при більш глибокому охолодженні.

Головними компонентами "сирого бензолу" є одноядерні ароматичні сполуки – бензол (до 70%) і його метиловані гомологи: толуол (8-20%), ксилоли (2-5%) і ін.

**Таблиця 2.23 – Розподіл елементів (% від змісту їх в шихті) при ВТК**

Продукти коксування	С	Н	Н	О
Кокс	84,2	6,6	13,8	5,9
Смола	3,8	11,8	6,4	0,9
"Сирий бензол"	1,4	1,8	-	-
Пірогенетична вода	-	12,5	-	59,2
Коксовий газ	10,6	66,3	72,0	34,0
Аміак	-	1,0	10,8	-

**Таблиця 2.24 – Вихід фракцій кам'яновугільної смоли (%)**

Найменування фракцій	Температурні границі, °С	Вихід фракції, %
Легке масло	До 170-180	0,5-1,0
Середня фракція	170-230	10,0-12,0
Важка фракція	230-270	5,0-8,0
1-а антраценова фракція	270-300	3,0-5,0
2-а антраценова фракція	300-360	16,0-20,0
Пек кам'яновугільний	Вище 360	54,0-65,0

**Пірогенетична вода** конденсується з газу разом з вологою, що випарувалася з вугілля, і в сумі з нею складає надсмольну воду. Вихід її змінюється від 1 до 3%. У надсмольну воду переходить значна кількість різних водорозчинних продуктів піролізу (аміак і його сполуки, феноли і піридинові основи).

**Зворотний коксовий газ** – газ, що залишається після видалення з прямого газу смоли, "сирого бензолу" і води. У газі, що отримується при ВТК, підвищений вміст водню, але знижена частка оксидів вуглецю і нижчих парафінів (табл. 2.25).

Таблиця 2.25 – Середній склад сухого зворотного газу

Коксохімічні заводи		CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> S	CO	C <sub>m</sub> H <sub>n</sub>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub> і гомологи	N <sub>2</sub>	γ, кг/м <sup>3</sup>	Q <sub>н</sub> , МДж/м <sup>3</sup>
України	А	2,0	7,6	2,3	1,0	61,2	21,7	4,2	0,472	19,1
	Б	2,1	6,4	0,4	0,2	50,5	25,0	15,0	0,543	15,5
Росії	А	2,7	8,1	2,4	0,4	54,4	25,9	4,9	0,501	19,1
	Б	3,8	4,8	3,8	0,7	60,2	23,1	3,6	0,454	17,6

### 18.1. Методи оцінки спікливості і коксівності вугілля

Сьогодні для оцінки спікливості вугілля використовують різні методи. Це пояснюється тим, що спікання – дуже складний процес і кожен метод характеризує лише окремі його особливості.

Спікливість вугілля залежить від властивостей пластичної маси, що утворюється, зокрема від її в'язкості і текучості. Для оцінки спікливості на основі цих властивостей застосовують пластометричні методи.

Важлива характеристика пластичної вугільної маси – її *здатність спучуватися*, тобто збільшуватися в об'ємі під дією летких продуктів, які виділяються при піролізі. Методи оцінки спікливості, основані на вимірюванні ступеня розширення або зміни об'єму вугільної наважки при нагріванні, називаються дилатометричними.

Як пластометричні, так і дилатометричні методи можна застосовувати для визначення температурного інтервалу пластичності або періоду перебування вугілля в пластичному стані.

Від властивостей пластичної вугільної маси, її здатності спучуватися залежать форма і об'єм нелеткого залишку, що отримують в результаті піролізу. Тому для оцінки спікливості вугілля за спученням застосовують також методи, основані на характеристиці зовнішнього вигляду нелеткого залишку.

Спікливість вугілля можна оцінити за здатністю запікати додані до вугілля інертні домішки, що не спікаються. В цьому випадку спікливість вугілля визначають за міцністю отримованого нелеткого твердого залишку.

Кам'яне вугілля може дуже сильно розрізнятися за спікливістю. Тому важко зробити якийсь один метод, який був би однаково придатний для всього вугілля. Залежно від того, слабо чи сильно спікається вугілля, застосовують методи оцінки спікливості з більшою або меншою чутливістю.

Спікливість вугілля залежить від умов, в яких воно нагрівається. Тому для порівняльної оцінки вугілля необхідно суворо дотримуватися однакових (стандартних) умов проведення випробувань. Повинні бути забезпечені встановлені в методиці ступінь подрібнення вугілля, швидкість його нагрівання, кінцева температура, навантаження на вугілля і інші вимоги, передбачені в тому або іншому методі.

На вітчизняні методи оцінки спікливості вугілля розроблені державні стандарти. Є також ряд міжнародних стандартів (МС ISO).

Для визначення спікливості вугілля використовують проби, відібрані за ДСТУ. Зольність проб повинна бути не вища 10%. При вищій зольності пробу збагачують.

Залежно від умов випробувань, методи визначення спікливості можна розділи-

ти на дві групи: 1) визначення спікливості при швидкому нагріванні; 2) визначення спікливості при повільному нагріванні.

Для характеристики вугілля з низькою спікливістю використовують методи випробування з швидким нагріванням. При високій швидкості нагрівання збільшується текучість пластичної маси вугілля і поліпшується його спікливість. Тому застосування методів з швидким нагріванням дозволяє чіткіше підрозділити слабоспікливе вугілля і виявити серед нього цінніше. При повільному нагріванні таке вугілля спікається погано, а іноді і зовсім не спікається і розрізнити його важко або просто неможливо.

Методи визначення спікливості при повільному нагріванні, які відносять до другої групи, придатні для оцінки вугілля з середньою і високою спікливістю. Ці методи іноді також відносять до непрямих методів оцінки коксівності, оскільки в промисловості коксування вугілля відбувається в умовах повільного нагрівання. Але при цьому необхідно пам'ятати, що спікливість характеризує тільки міцність з'єднання матеріалу вугільних зерен по поверхні. Вона не відображає багато інших характеристик якості коксу. Тому показники спікливості можуть давати лише приблизну оцінку придатності вугілля для коксування.

Точнішу характеристику коксівності дають прямі методи коксування вугілля в лабораторних, напівпромислових або промислових умовах. При цьому отримують ґрунтовий кокс і визначають його різні властивості: механічну міцність, реакційну здатність, розмір шматків. Коксівність вугілля оцінюють головним чином за показниками міцності отриманого коксу.

Коксівність вугілля можна прогнозувати також розрахунковими методами на основі оцінки властивостей початкового вугілля або на основі моделювання тих умов, які складаються при коксуванні.

## 18.2. Визначення пластометричних показників за методом Л. М. Сапожникова

Метод визначення пластометричних показників широко застосовується в нашій країні. Його використовують для класифікації і оцінки якості вугілля, яке направляється на коксування. Методика визначення пластометричних показників встановлена ГОСТ 1186–69.

Випробування проводять в пластометричному апараті (рис. 2.9), основними складовими частинами якого є: пластометричний стакан із сталі з дірчастим дном, що виймається; пластометр, що складається із сталеві голки, пересувної шкали і покажчика (рис. 2.10); штемпель з отворами для видалення легких продуктів; важелі і вантажі для створення тиску на наважку вугілля; карборундові нагрівачі, поміщені в корпус з вогнетривкої цегли; барабан, що обертається, з годинниковим механізмом. Прилад розміщується на металевій плиті з настановними гвинтами.

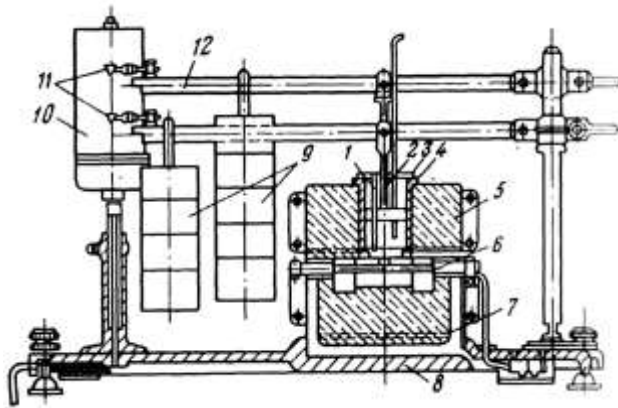
Умови проведення випробувань в пластометричному апараті схожі з умовами коксування вугілля в промисловості. Вугілля знаходиться під навантаженням і нагрівається з одного боку від дна стакана. При цьому на різних відстанях від поверхні нагрівання в процесі випробування вугілля перебуває на різних стадіях перетворення на кокс. Найближче до поверхні нагрівання знаходиться шар коксу і напівкоксу, потім шар пластичної вугільної маси (пластичний шар), а над пластичною масою – вугілля,

яке ще не перейшло в пластичний стан. Ці шари розташовуються паралельно поверхні нагрівання. При підвищенні температури частина пластичної маси твердне, шар напівкоксу збільшується, а вугілля, що нагрівається, переходить в пластичний стан. Чим довше вугілля знаходиться в пластичному стані, тим товщим стає пластичний шар.

За допомогою пластометричного методу визначають товщину пластичного шару  $u$ , пластометричну усадку  $x$  і вид пластометричної кривої.

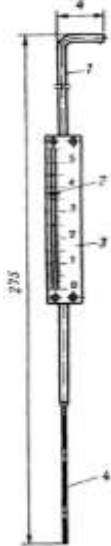
Метод дозволяє також характеризувати і вид отриманого твердого нелеткого залишку.

Товщина пластичного шару – це максимальна відстань між поверхнями розділу «вугілля – пластична маса» і «пластична маса – напівкокс».



**Рис. 2.9.** – Пластометричний апарат

- 1 – трубка для термометра; 2 – штангель; 3 – планка притискування; 4 – стакан; 5 – верхня цеглина; 6 – нагрівач; 7 – нижня цеглина; 8 – плита; 9 – вантаж; 10 – барабан з годинниковим механізмом; 11 – перо; 12 – важіль



**Рис. 2.10.** – Пластометр

- 1 – стержень; 2 – покажчик; 3 – шкала; 4 – голка

Пластометрична усадка є кінцевою зміною висоти вугільного завантаження при пластометричному випробуванні. Усадку визначають за різницею кінцевого і початкового рівня пластометричної кривої.

Пластометрична крива – графічне зображення зміни об'єму вугільного завантаження в процесі пластометричного випробування.

Для проведення випробувань наважку вугілля  $100 \pm 1$  г крупністю менше 1,6 мм поміщують в пластометричний стакан. Зверху на вугілля встановлюють штангель з важелем, на який підвішений вантаж. Тиск на вугільну наважку

складає 0,1 МПа. На кінці важеля є перо, яке автоматично записує на барабані, що обертається, криву зміни об'єму вугільної наважки під час дослідження.

Нагрівання проводять так, щоб через 30 хв. після початку дослідження температура на дні стакану досягла  $250^\circ\text{C}$ . Потім до  $730^\circ\text{C}$  нагрівання ведуть із швидкістю  $3^\circ\text{C}$  за хвилину. Починаючи з  $350^\circ\text{C}$ , через певні проміжки часу вимірюють за допомогою пластометра верхній і нижній рівні пластичного шару. Верхній рівень пластичного шару відзначають за шкалою пластометра в той момент, коли голка пластометра торкнеться пластичної маси. Після цього проколюють пластичний шар і відзначають його нижній рівень, коли голка досягне шару напівкоксу. Частота вимірювань верхнього і нижнього рівнів пластичного шару залежить від виду пластометричної кривої, яка записується на міліметровому папері барабана під час дослідження.

Різні види кривих показані на рис. 2.11. При зигзагоподібній кривій верхній рівень пластичного шару вимірюють в точках найвищого підйому і найнижчого спаду. Нижній рівень пластичного шару вимірюють тільки в моменти максимального опускання кривої. Якщо зигзаги на кривій дуже часті, то вимірювання здійснюють не на кожному зигзагу, а приблизно через 8–10 хв. При горбоподібній кривій верхній рівень вимірюють один раз за 5–8 хв., а нижній рівень – один раз за 10 хв. При кривій, що плавно опускається, верхній і нижній рівні встановлюють приблизно через кожні 10 хв. При випробуванні слабкоспікливого вугілля вимірювання проводять через 15 хв, бо через високу в'язкість пластичної маси і невеликий її об'єм вона не встигає заповнювати отвір, що утворюється після проколу пластометром.

За наслідками вимірювань на міліметровому папері, знятому з барабана, будують графік для визначення чисельного значення товщини пластичного шару. На осі абсцис відкладають час в хвилинах, на осі ординат – результати вимірювань верхнього і нижнього рівнів пластичного шару в міліметрах. Точки кожного рівня сполучають плавними кривими і продовжують до перетину з віссю абсцис. Якщо крива верхнього рівня має зигзагоподібну форму, то проводять додатково середню лінію між точками по середині зигзагів. За товщину пластичного шару приймають максимальну відстань між кривими верхнього і нижнього рівнів пластичного шару. При зигзагоподібній кривій відлік здійснюють від додаткової лінії (рис. 2.11).

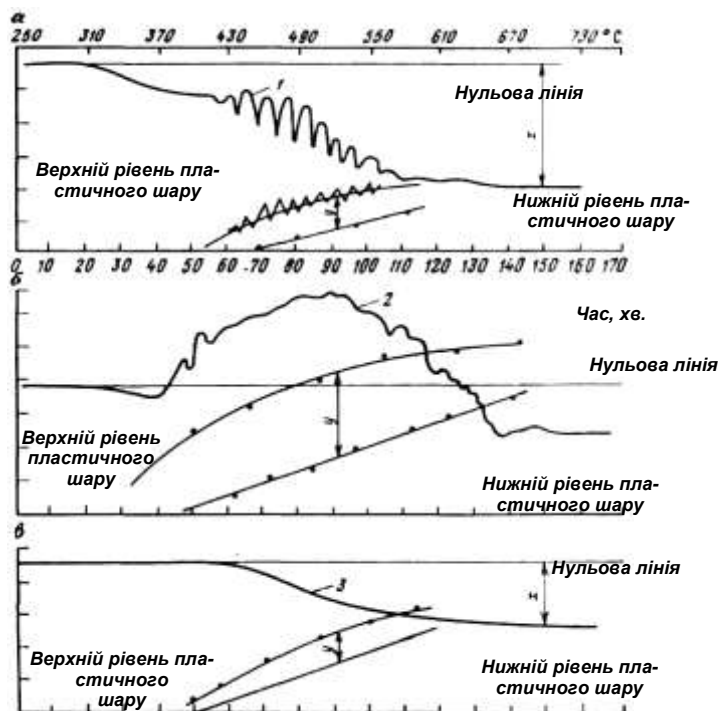


Рис. 2.11. – Типи пластометричних кривих і графіки пластометричних випробувань:

1 – зигзагоподібна крива; 2 – горбоподібна крива; 3 – пологопадаюча крива

Допустимі розбіжності при паралельних визначеннях не повинні перевищувати: 1 мм – при  $u$  до 20 мм; 2 мм – при  $u$  20–30 мм і 3 мм – при  $u$  більше 30 мм.

Пластометричну усадку  $x$  визначають в міліметрах по кінцевому зниженню

пластометричної кривої щодо початкового рівня кривої – нульової лінії (див. рис. 2.11). Якщо кінцева точка пластометричної кривої знаходиться вище за нульову лінію, то усадку називають негативною і позначають із знаком «мінус». Допустимі розбіжності за пластометричною усадкою при паралельних випробуваннях не повинні перевищувати 3 мм.

Характеристику твердого нелеткого залишку встановлюють за наступними показниками:

- тріщинуватість (слабкотріщинуватий, тріщинуватий, сильнотріщинуватий);
- пористість (малопористий або пористий, з дрібними або крупними порами);
- бахрома (низька, середня, висока);
- губка (маленька, середня, велика, з дрібними або крупними бульбашками, порожниста);
- блиск (матовий, напівматовий, напівблискучий, блискучий);
- колір (світло-сірий, сірий, темно-сірий, чорний);
- сплавленість (пухкий, спечений, сплавлений, проплавлений).

Бахромою називають той шар, що утворюється по краях твердого нелеткого залишку, – шар, який відділяється від основної маси. Губка – це сильно пористий верхній шар нелеткого залишку, який на вигляд нагадує застиглу піну. Наявність бахроми і губки – ознака доброї спікливості вугілля.

При проведенні випробувань за ГОСТ 1186–69 нагрівання регулюють вручну за допомогою лабораторних автотрансформаторів або автоматично за допомогою пристроїв, зібраних із стандартних приладів (електронних потенціометрів, терморегуляторів). Вимірювання пластометром проводять вручну.

В даний час НДІАчорметом розроблений повністю автоматизований пластометричний апарат, який ще не стандартизовано. Температура в цьому апараті регулюється за допомогою системи з програмним пристроєм. Зміна об'єму вугільного завантаження сприймається датчиком і записується у вигляді пластометричної кривої. Рівні пластичного шару вимірюються автоматично з постійним зусиллям проколу 2 кг. Команда на прокол передається спеціальним логічним пристроєм.

Показник товщини пластичного шару у найбільш придатний для оцінки вугілля з середньою і помірно високою спікливістю. Вугілля з низькою спікливістю погано розрізняються цим методом. При випробуванні в пластометричному апараті такого вугілля утворюється дуже тонкий пластичний шар, а іноді просто злиплі грудочки. У таких випадках точні вимірювання проводити дуже важко або й зовсім неможливо. Тому товщину пластичного шару нижче 6 мм звичайно не вимірюють, а просто відзначають, що значення у менше 6 мм.

### **Методика визначення пластометричних показників кам'яного вугілля**

**Підготовка до випробування.** Перевіряють наявність складових частин пластометричного апарата, а також деталей і матеріалів, необхідних для завантаження пластометричного стакана: притискна планка, металева спиця, азбестовий лист, азбестовий шнур, папір наждачний, папір фільтрувальний, папір цигарковий.

Ретельно очищають наждачним папером внутрішню поверхню стінок і дна стакана, пази, заглиблення для трубки і зовнішню поверхню трубки для термопари, а та-

кож нижню і бічну поверхні штемпеля. Прочищають всередині трубку для термопари, отвір для виходу газів у дні стакана і штемпелі. Голку пластометра протирають тампоном, змоченим органічним розчинником.

Дно вставляють в стакан, щоб воно повністю увійшло в пази. Стінка нижньої частини стакана вистилається зсередини смужкою фільтрувального паперу заввишки 55 мм. З листа азбесту товщиною 0,5–1 мм вирізають два круги діаметром 59 мм і прорізують в кожному отвір для трубки термопари. Потім на один із них ставлять штемпель і через отвір в ньому відзначають місце, на яке буде встановлена паперова трубка для вимірювання. Цей круг кладуть на дно стакана так, щоб отвір для трубки термопари збігся із заглибленням у дні. В другому крузі роблять отвір для голки пластометра. Він має знаходитися під отвором у штемпелі.

Трубку для термопари встановлюють у заглиблення дна і закріплюють у вертикальному положенні притискною планкою. З цигаркового паперу скручують за допомогою спиці одношарову трубку діаметром близько 3 мм. Не знімаючи зі спиці, встановлюють трубку на тому місці, яке було позначене на азбестовому крузі на дні стакана. Спицю з паперовою трубкою притримують у вертикальному положенні під час завантаження стакана.

Наважку  $100 \pm 1$  г вугілля крупністю менше 1,6 мм завантажують в стакан чотири порціями (приблизно по 25 г). Після кожної порції розрівнюють поверхню вугілля гострим кінцем пластометра. Після завантаження вугілля знімають притискну планку, кладуть на вугілля азбестовий круг з отвором для голки пластометра, а виступаючий край фільтрувального паперу відгинають поверх азбестового круга. Якщо очікується, що випробовуване вугілля даватиме дуже рідку пластичну масу, то на верхній азбестовий круг кладуть біля стінок стакана кільце з азбестового шнура, а зверху додатковий азбестовий круг. Потім ставлять в стакан штемпель і знову закріплюють притискною планкою трубку для термопари.

Завантажений стакан зі штемпелем поміщають в отвір вогнетривкої цеглини пластометричного апарата, з'єднують штемпель с важелем, вішають вантаж. З паперової трубки обережно виймають спицю, злегка обертаючи її. Якщо при цьому паперова трубка прорветься або в неї потрапить вугілля, то завантаження стакана потрібно зробити наново.

На стакан ставлять металеву планку з отвором, який повинен знаходитися над паперовою трубкою, і визначають початкове положення пластометра. Для цього встановлюють рухому шкалу пластометра на планку з отвором, а голку пластометра опускають через його отвір в паперову трубку і щільно встановлюють на нижньому азбестовому крузі. Потім відзначають на шкалі пластометра поділку по верхній поверхні покажчика - «нульова поділка».

На барабані закріплюють смугу міліметрового паперу, яка по висоті і довжині відповідає розмірам барабана. Зверху по горизонталі наносять на цьому папері поділки через кожні 10 мм, які позначають час (0; 10; 20; 30 і т.д. до 160 хв.) від початку головного періоду випробувань, тобто від 250 °С. У трубку вставляють термопару так, щоб її спай торкався дна стакана.

**Проведення випробування.** Вмикають струм і нагрівають вугілля, як це описано раніше. Коли температура досягне 250 °С (через 30 хв. від початку досліду), перо з



чорнилом, закріплене на кінці важеля, притискають до міліметровки на барабані проти поділки «0». Ця точка є початком «нульової лінії». Далі нагрівання ведуть так, щоб через кожні 10 хв. температура піднімалася на 30 °С. Відмічають час і температуру в протоколі випробування.

При температурі на дні стакана 350°С починається вимірювання товщини пластичного шару. Для вимірювання верхнього рівня пластичного шару голку пластометра обережно опускають в паперову трубку через отвір в планці, а шкалу пластометра встановлюють на планці. Коли кінець голки торкнеться пластичного шару, голку притримують рукою так, щоб вона не вдавлювалася в пластичну масу.

Для вимірювання нижнього рівня пластичного шару проколюють пластичну масу голкою пластометра, поки вона не досягне твердого шару напівкоксу. Проколювання пластичного шару і виймання голки після проколу проводять обережно і поволі, щоб не витягувати пластичну масу і не порушувати видалення летких продуктів.

Під час досліду періодично слід продувати нагрівачі повітрям (за допомогою повітродувки), щоб видалити леткі продукти, які виділяються через отвори в дні стакана і горять над нагрівачами. Випробування закінчується, коли температура досягне 730 °С. При цьому перо відводять від барабана і припиняють обігрівання.

За записами в протоколі перевіряють, як піднімалася температура при проведенні досліду. Якщо було відхилення від графіка підйому температури більш ніж на 5°С у інтервалі 350–610°С або на 10°С у решту часу досліду, то результати досліду непридатні і випробування слід повторити. Результати також не можна використовувати і в тому випадку, якщо пластична маса витекла поверх штемпеля або піднялася в трубці для вимірювання.

**Таблиця 2.26 – Форма протоколу визначення пластометричних показників**

Лабораторний номер проби		Проба				Дата відбору проби		
		Басейн Шахта Пласт						
Час, хв.	0	10	20	30	40	50	...	180
Температура, °С								
Час, хв.	Рівень пластичного шару, мм							
	верхній				нижній			

Результати пластометричних випробувань:

товщина пластичного шару у \_\_\_\_\_ мм

усадка х \_\_\_\_\_ мм

Після закінчення досліду знімають міліметровку з барабана і будують на ній графіки верхнього і нижнього рівнів пластичного шару за тими даними, які записані в протоколі. Спосіб їх побудови описаний раніше.

Визначають найбільшу відстань (мм) по вертикалі між отриманими кривими. Ця відстань дорівнює товщині пластичного шару  $u$ , яку зазвичай знаходять на графіку для інтервалу температур 520–640°С.

Проводять з нульової точки пластометричної кривої горизонтально нульову лінію. Визначають відстань (мм) по вертикалі від нульової лінії до кінцевої точки пластометричної кривої. Ця відстань дорівнює пластометричній усадці  $x$ . Якщо кінцева точка розташована вище за нульову лінію, то величину  $x$  записують із знаком мінус (наприклад,  $x = -5$  мм).

Результати випробувань записують в протокол (табл. 2.26).

### 18.3. Визначення показника спікливості за методом Рога

**Індекс Рога** – це показник спікливості вугілля, який визначають за міцністю нелеткого залишку, отриманого при швидкому нагріванні суміші вугілля з пісною добавкою. Цей показник характеризує спікливість вугілля. Його використовують як параметр спікливості в Міжнародній класифікації, а також в класифікаціях вугілля за ДСТ 25543-88 «Вугілля буре, кам'яне і антрацити. Класифікація за генетичними і технологічними параметрами» та ДСТУ 3472 – 96.

Для проведення випробувань вугілля подрібнюють до крупності менше 0,2 мм, не допускаючи надлишкового подрібнення: маса частинок розміром від 0,1 до 0,2 мм в пробі повинна складати не менше 40%.

Щоб уникнути окиснення вугілля і зниження його спікливості, пробу подрібнюють в день випробування. Пісною добавкою служить еталонний антрацит із встановленими показниками: виходом летких речовин  $V^{daf}$  від 5 до 6,5%, зольністю  $A^d$  менше 4%, вмістом вітриніту більше 85% і показником відбиття вітриніту від 2,60 до 3,00%. Для випробування беруть фракцію антрациту з частинками розміром від 0,315 до 0,400 мм.

Фарфоровий або кварцовий тигель прожарюють в муфелі при температурі 900 °С протягом 30 хв. і охолоджують до кімнатної температури. У цей тигель поміщають наважку вугілля масою 1 г і наважку антрациту масою 5 г. Зважування проводять з точністю до 0,01 г. Вміст тигля ретельно перемішують 2 хв. дротяною мішалкою з петлею на кінці. Потім поверхню суміші розрівнюють, кладуть на неї азбестовий круг і металевий вантаж і поміщають тигель на 30 с під прес. Після цього тигель виймають, закривають кришкою поверх вантажу і вносять на підставці в муфельну піч, заздалегідь нагріту до  $850 \pm 10$  °С. Після закриття печі температура спочатку знижується, а потім знов повинна підвищитися не більш ніж через 5 хв. Через 15 хв. після внесення тигля в піч його виймають і охолоджують до кімнатної температури.

Після охолодження тигель з нелетким залишком зважують, а потім обережно переносять цей залишок на сито з круглими отворами діаметром 1 мм. Крупні шматочки переносять назад в тигель, а інші просівають. Надрешітний продукт переносять в той же тигель і зважують. Після цього вміст тигля поміщають в сталевий барабан з двома ребрами, привареними до внутрішньої бічної стінки. Два таких барабани закріплені на горизонтальному валу, який приводиться в обертання двигуном. Частота обертання барабана повинна складати  $(50 \pm 2)$  хв<sup>-1</sup>. Одна обробка проби в барабані триває 5 хв. Після зупинки барабана його вміст просівають на ситі, надрешітний продукт переносять в тигель і зважують. Потім обробку в барабані проводять ще 2 рази (всього 3 рази).

**Показник спікливості** (індекс Рога  $RI$ ) обчислюють за формулою

$$RI = [100/3(m_1 - m)] / [(m_2 + m_5)/2 + m_3 + m_4 - 3m],$$

де  $m$  – маса тигля, г;  $m_1$  – маса тигля з нелетким залишком, отриманим при випробуванні, г;  $m_2$  – маса тигля з надрешітним продуктом до випробування в барабані, г;  $m_3$ ,  $m_4$ ,  $m_5$  – маси тигля з надрешітними продуктами відповідно після першого, другого і третього випробувань в барабані.

Показник спікливості  $RI$  (індекс Рога) – величина безрозмірна. Його обчислюють як середнє арифметичне результатів двох визначень і округляють до цілого числа. Значення індексу Рога можуть складати від 0 до 80–85 од. Розбіжності між двома паралельними визначеннями в одній лабораторії не повинні перевищувати: 3 од. при  $RI$  до 20; 5 од. при  $RI$  більше 20. При випробуваннях в різних лабораторіях розбіжності не повинні перевищувати: 5 од. при  $RI$  до 20 і 7 од. при  $RI$  більше 20.

Індекс Рога застосовують для характеристики вугілля з невисокою спікливістю. За допомогою цього показника можна поділяти вугілля з товщиною пластичного шару нижче 6 мм. Якщо спікливість вугілля дуже низька, то випробування можна проводити з сумішшю 2 г вугілля і 4 г антрациту.

Вугілля з високою спікливістю мало розрізняється за індексом Рога або навіть зовсім не розрізняється. Наприклад, вугілля з товщиною пластичного шару близько 20 і більше 30 мм може мати однаковий показник  $RI$  – близько 80.

Методика визначення індексу Рога регламентована ГОСТ 9318–79, ISO 335–1974.

#### **18.4. Метод визначення показника вільного спучування (індекс вільного спучування)**

**Індекс вільного спучування** – показник спікливості вугілля, який визначають за типом нелеткого залишку, отриманого при швидкому нагріванні вугілля в тиглі встановлених розмірів, шляхом порівняння контура залишку з контурами стандартних зразків.

Цей показник – один з параметрів спікливості, прийнятий в Міжнародній класифікації кам'яного вугілля.

Для проведення випробувань вугілля подрібнюють до крупності менше 0,2 мм. Дослід проводять в тиглі з кварцового скла об'ємом 16–17,5 см<sup>3</sup> з кришкою. Для нагрівання можна використовувати установку з газовим обігрівом або електропіч. Наважку вугілля масою 1,00–1,01 г поміщають в тигель і вирівнюють поверхню легким 10–12-кратним постукуванням дна тигля об тверду поверхню. Потім закривають тигель кришкою і вносять в полум'я газового пальника або електропечі, заздалегідь нагрітої до 850 °С. Через 90 с температура в тиглі повинна досягти 800±10 °С, а через 150 с 820±5 °С. Якщо через 150 с від початку нагрівання все ще спостерігається горіння летких речовин над тиглем, то нагрівання продовжують, поки полум'я не зникне. Після цього тигель виймають і охолоджують. Нелеткий залишок порівнюють зі шкалою стандартних профілів (рис. 2.12). Номер профілю шкали, якому відповідає профіль нелеткого залишку, є індексом вільного спучування  $SI$ .

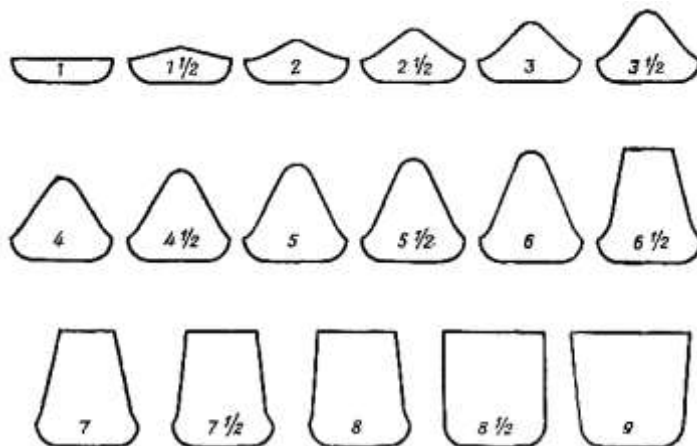


Рис. 2.12. – Шкала стандартних профілів нелеткого залишку

Всього у шкалі є 17 профілів; їх номери починаються з 1 і розрізняються між собою на  $\frac{1}{2}$ . Останній номер профілю – 9. Якщо при випробуванні отримують нелеткий залишок, що відповідає профілю номер 1, то його кладуть на гладку поверхню і поміщають на нього вантаж масою 500 г. Якщо при цьому залишок руйнується повністю або розпадається більш ніж на 4 частини, то його номер буде  $\frac{1}{2}$ . Якщо залишок не руйнується або розпадається не більш ніж на 2–3 шматки, то номер буде 1. У тому випадку, коли утворюється порошкоподібний нелеткий залишок, індекс спучування вважають рівним 0.

Індекс вільного спучування визначають як середнє арифметичне результатів п'яти паралельних визначень. Розбіжності між ними при випробуваннях в одній лабораторії не повинні перевищувати 1 од. Розбіжності між результатами випробувань однієї і тієї ж проби в різних лабораторіях не повинні перевищувати  $\frac{1}{2}$  од.

Індекс вільного спучування дозволяє розрізнити за спікливістю вугілля, яке важко або неможливо розділити за товщиною пластичного шару. Наприклад, вугілля з  $u < 6$  мм може мати значення  $SI$  від 0 до  $1\frac{1}{2}$ , а вугілля з  $u = 6-7$  мм може мати значення  $SI$  до 4.

Методика визначення індексу вільного спучування встановлена ГОСТ 20330–80, і МС ISO 501–74.

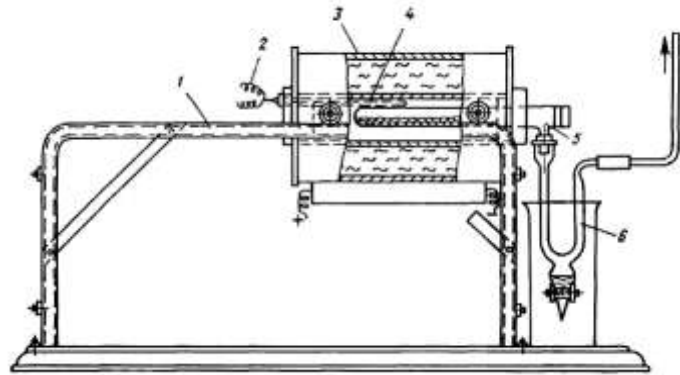
### 18.5 Визначення типу коксу за Грей-Кінгом

Тип коксу за Грей-Кінгом — це показник, який визначають при повільному нагріванні вугілля або суміші вугілля з пісною добавкою, порівнюючи отриманий нелеткий залишок зі шкалою зразків.

Показник типу коксу за Грей-Кінгом – один з параметрів коксівності, прийнятий в Міжнародній класифікації кам'яного вугілля.

Установка для визначення типу коксу за Грей-Кінгом (рис. 2.13) складається з таких основних частин: реторти з кварцу або тугоплавкого скла, що включає запаяну з одного кінця трубку з відвідним патрубком поблизу відкритого кінця; приймача для рідких продуктів піролізу; електричної трубчастої печі.

Реторту встановлюють горизонтально і поміщають в неї наважку вугілля масою  $20 \pm 0,1$  г. Вугілля розподіляють рівним шаром по довжині 15 см, закривають реторту пробкою і під'єднують до відповідної трубки приймач для рідких продуктів. Потім реторту поміщають в піч, заздалегідь нагріту до  $325^\circ\text{C}$ . При цьому температура знижується, і її необхідно знов підняти до  $325^\circ\text{C}$  за 3–7 хв. Далі нагрівання ведуть із швидкістю  $5^\circ\text{C}/\text{хв}$  до  $600^\circ\text{C}$  і витримують цю температуру 15 хв.



*Рис. 2.13. – Установка для визначення типу коксу за Грей-Кінгом:*

*1 – рельси; 2 – термopара; 3 – електропіч; 4 – реторта;  
5 – тубус; 6 – приймач*



*Рис. 2.14. – Еталонна шкала типів коксу*

Отриманий нелеткий залишок порівнюють з еталонними зразками, враховуючи зовнішній вигляд і механічну міцність (рис. 2.14). Загальна характеристика коксу дається в додатку до еталонної шкали зразків.

Тип коксу позначають латинськими буквами від *A* до *G*. Буквами *A*, *B*, *C* і *G* позначені кокси, які мають такий же об'єм, що і початкове вугілля. Але при цьому кокс *A* – порошкоподібний; *B* – слабо зв'язаний, частково у вигляді порошку, який легко розсипається; *C* – спікся, але легко ламається; *G* – твердий, такий, що добре спікся. Буквами *D*, *E*, *F* позначені типи коксу меншого об'єму, ніж початкове вугілля. При цьому кокс *D* – помірно твердий і крихкий; *E* – з великим числом тріщин; *F* – твердий і міцний.

Якщо при випробуванні отримують спучений кокс, який не відповідає за характеристикою зразкам від *A* до *G*, то випробування повторюють з пісною добавкою. Для цієї мети застосовують електродний кокс або інші добавки, наприклад, антрацит, який використовують при визначенні індексу Рога. Для проведення досліду зважують ціле число грамів добавки *x* і додають 20 г вугілля. Суміш ретельно перемішують 10 хв, поміщають в реторту і нагрівають. Визначення повторюють, змінюючи масу добавки доти, доки не отримають кокс типу *G*. Тип коксу випробовуваного вугілля позначають буквою *G* з цифрою, яка дорівнює масі (г) добавки.

При випробуваннях за методом Грей-Кінга за остаточний результат приймають той тип коксу, який підтверджується двома паралельними визначеннями. Розбіжності між результатами визначень однієї проби не допускаються.

Визначення типу коксу за методом Грей-Кінга є трудомістким у тому випадку, коли доводиться проводити випробування з пісними добавками.

Методика визначення типу коксу за Грей-Кінгом встановлена ГОСТ 16126-80, і МС ISO 502-1974.

### 18.6. Визначення дилатометричних показників за методом Одібера-Арну

Дилатометричні показники за методом Одібера-Арну характеризують термопластичні властивості вугілля і визначаються за зміною висоти стрижня зі спресованого вугілля на різних стадіях повільного нагрівання.

Метод Одібера-Арну застосовують для визначення одного з параметрів коксівності, прийнятого в Міжнародній класифікації кам'яного вугілля.

При випробуваннях в дилатометрі встановлюють:

дилатометричну криву – графічне зображення зміни довжини вугільного стрижня при нагріванні;

максимальне стиснення (контракцію *a*), тобто максимальне зменшення довжини вугільного стрижня при нагріванні;

максимальне розширення (дилатацію *b*), тобто максимальне збільшення довжини вугільного стрижня (в порівнянні з початковою довжиною) при подальшому нагріванні після стиснення.

Крім того, визначають температуру початку пластичного стану *t<sub>I</sub>*, максимального стиснення (контракції) *t<sub>II</sub>*, максимального розширення (дилатації) *t<sub>III</sub>* і зону пластичного стану від *t<sub>I</sub>* до *t<sub>III</sub>*.

Для проведення випробування вугілля подрібнюють до крупності менше 0,2 мм. Наважку вугілля масою 10 г змішують з 1 см<sup>3</sup> дистильованої води і виготовляють вугільний стрижень шляхом трамбування в спеціальній формі. Довжина стрижня повинна складати 60±0,5 мм.

Для випробувань застосовують дилатометр, який складається із сталевих трубок з поршнями і електричної печі (рис. 2.15). В центрі печі знаходиться металевий блок з отворами для трубок.

Вугільний стрижень вводять в дилатометричну трубку і поміщають разом з поршнем в отвір блоку печі, нагрітої до 330°C. При цьому температура знижується, і її слід знову довести до 330°C не більш, ніж за 7–10 хв. Далі нагрівання ведуть із швидкі-

стю 3°C/хв. до 550°C. Зміну висоти вугільного стрижня при нагріванні можна записувати автоматично (на барабані з годинниковим механізмом) або вручну через кожні 3 хв. Випробування закінчують, якщо поршень протягом 5 хв не піднімається і не опускається.

Максимальне стиснення (контракцію  $a$ ) і максимальне розширення (дилатацію  $b$ ) вугільного стрижня обчислюють у відсотках від початкової довжини стрижня за формулами:

$$a = [(L-l)/L] 100; \quad b = [(L-D)/L] 100,$$

де  $L$  – початкова довжина вугільного стрижня, мм;  $l$  і  $h$  – мінімальна і максимальна довжина вугільного стрижня, мм.

Остаточний результат обчислюють як середнє арифметичне результатів двох паралельних визначень.

Розбіжності для показника  $b$  не повинні перевищувати  $7(1 + 6/100)$  в одній лабораторії і  $10(1+6/100)$  в різних лабораторіях.

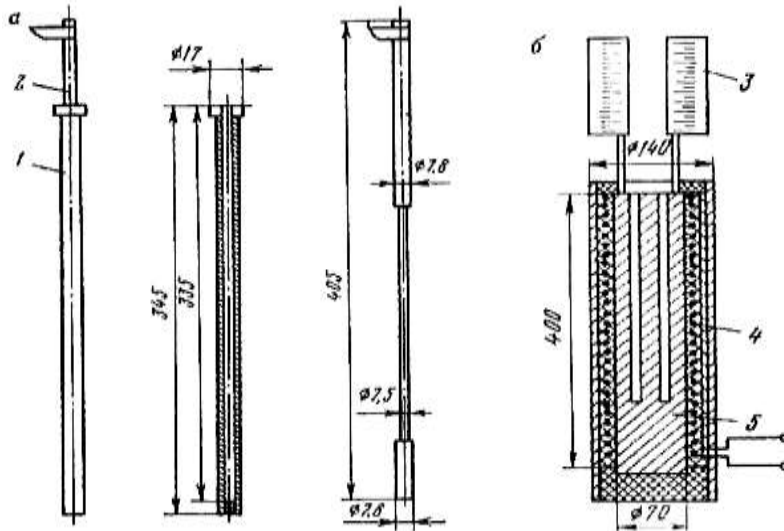


Рис. 2.15. – Дилатометр Одібера–Арну:

$a$  – деталі апарату;  $b$  – електропіч; 1 – трубка; 2 – поршень; 3 – шкала;  
4 – електроспіраль; 5 – блок

За результатами випробування будують дилатометричну криву. По горизонтальній осі (нульовій лінії) відкладають температуру (°C), а по вертикальній осі – зміну довжини (%) вугільного стрижня.

Можуть бути отримані криві чотирьох типів. Якщо після випробування довжина вугільного стрижня стає більшою від його початкової довжини, то розширення позитивне (рис. 2.16,  $a$ ), а якщо меншою – то негативне (рис. 2.16,  $b$ ).

Якщо довжина вугільного стрижня після випробування рівна початковій довжині, то розширення нульове (рис. 2.16,  $в$ ).

Якщо при нагріванні після стиснення довжина стрижня не збільшується, то в результатах випробування записують «тільки стиснення» (рис. 2.16,  $г$ ).

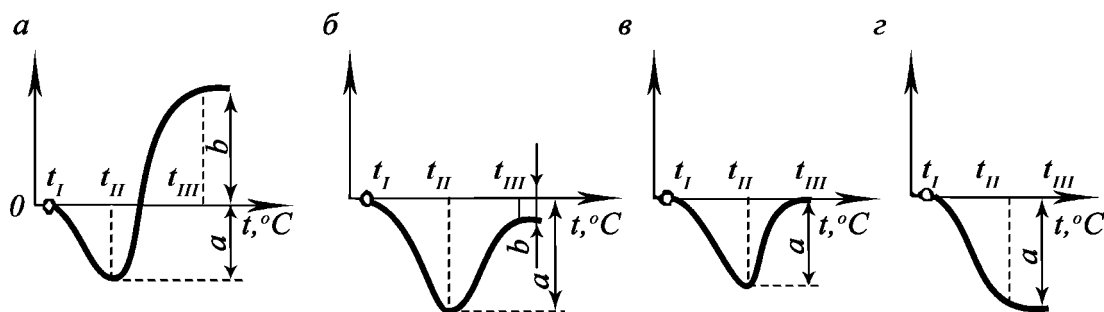


Рис. 2.16. – Види дилатометричних кривих

Методом Одібера–Арну важко підрозділяти вугілля з невисокою спікливістю. У вугілля з товщиною пластичного шару 10–11 мм зазвичай відбувається тільки стиснення. Цей метод придатніший для вугілля з доброю спікливістю.

Методика визначення дилатометричних показників за методом Одібера–Арну встановлена ГОСТ 13324–78, і МС ISO 349–75.

### 18.7. Прискорений метод визначення дилатометричних показників в приладі ІГК–ДМетІ<sup>4</sup>

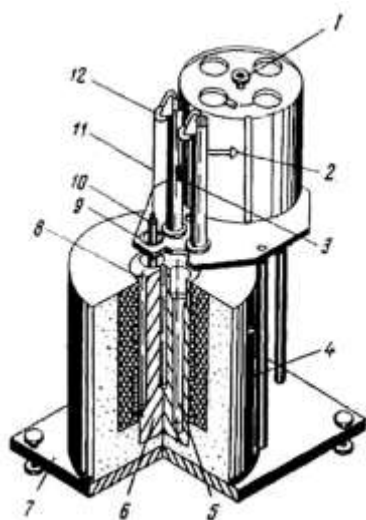


Рис. 2.17. - Дилатометр ІГК–ДМетІ:  
 1 – барабан; 2 – перо; 3 – вага; 4 – піч;  
 5 – трубка з брикетом; 6 – нагрівальний блок; 7 – плита; 8 – отвір для термопар;  
 9 – утримувач трубки; 10 – штемпель;  
 11 – нитка; 12 – блок

Дилатометр (рис. 2.17) складається з електропечі з нагрівальним блоком, сталевих трубок, барабана з годинниковим механізмом і системи запису результатів випробувань.

Випробування проводять при швидкому нагріванні вугілля, яке попередньо спресоване в брикет. Визначають показники: індекс спучування  $I_v$  – збільшення висоти (мм) вугільного брикету при нагріванні; період нагрівання  $P_n$  – час (с) від початку нагрівання брикету до початку його спучування; період спучування  $P_v$  – час (с) від початку до закінчення спучування.

При нагріванні спікливе вугілля переходить в пластичний стан і спучується, об'єм його збільшується. Тому штемпель піднімається, і на міліметровому папері барабана автоматично записується крива динаміки спучування. Випробування закінчують, коли після зниження кривої викреслюється горизонтальна лінія.

<sup>4</sup> ІГК – інститут горючих копалин (ИГИ – институт горючих ископаемых, Росія); ДМетІ – Дніпропетровський металургійний інститут



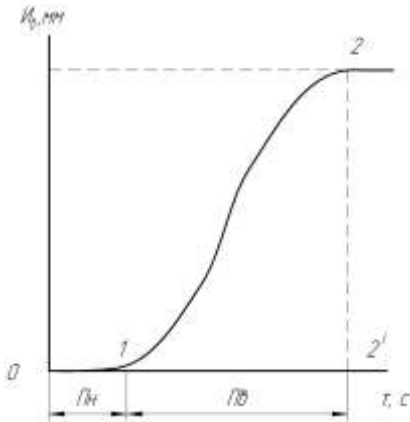


Рис. 2.18. – Дилатометрична крива

Після закінчення дослідів міліметровку знімають з барабана, повертають на  $180^\circ$  і наносять осі координат. За віссю абсцис відкладають час (с), за віссю ординат – індекс спучування (мм) (рис. 2.18).

Потім на кривій знаходять точку початку спучування 1 (перехід горизонтальної ділянки в похилу) і точку кінця спучування 2 (перехід похилої ділянки в цеву горизонтальну).

Відстань за віссю абсцис від 0 до 1 дорівнює періоду нагрівання  $P_n$ , с. Відстань від точки 1 до проекції точки 2 на вісь абсцис (точка 2') дорівнює періоду

вання  $P_b$ , с. Відстань за віссю ординат від 0 до найвищої точки кривої рівна індексу спучування  $I_b$ , мм.

Показники  $I_b$ ,  $P_n$  і  $P_b$  обчислюють як середнє арифметичне двох паралельних визначень. Розбіжності між результатами двох паралельних визначень не повинні перевищувати: 4 мм при значенні  $I_b$  до 50 мм; 8 мм при  $I_b$  від 50 до 80 мм; 12 мм при  $I_b$  більше 80 мм. За показниками  $P_n$  і  $P_b$  розбіжності не повинні перевищувати 15% по відношенню до середнього арифметичного двох паралельних визначень.

Якщо при випробуванні вугілля з високою спіклівістю пластична маса витікає зверху з трубки, то значення показників  $I_b$  і  $P_b$  записують із знаком «більше» (наприклад,  $I_b > 120$  мм;  $P_b > 400$  с).

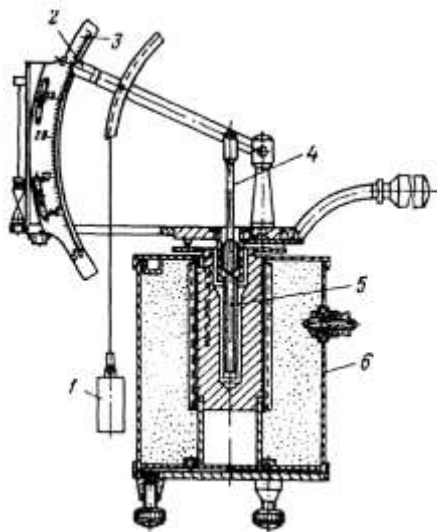
Методика визначення дилатометричних показників в приладі ІГК-ДМетІ стандартизована (ГОСТ 14056–77). Метод дозволяє оцінювати вугілля з низькою спіклівістю, для якого товщина пластичного шару нижча 6 мм. Воно при випробуванні в дилатометрі за методом Одібера–Арну дає тільки стиснення.

Завдяки тому, що при випробуванні за методом ІГК-ДМетІ вугілля попередньо пресують, а потім нагрівають з досить високою швидкістю, його спіклівість помітно збільшується, що визначають за спучуванням.

Якщо спучування не відбувається, то вугілля зовсім не спікається.

### 18.8. Прискорений метод визначення спіклівості

Прискорений метод визначення спіклівості за ГОСТ 2013–75 характеризує текучість пластичної вугільної маси. Показник спіклівості  $Sp$  визначають в приладі, показаному на рис. 2.19. Суміш вугілля (1,8 г крупністю менше 0,2 мм) і кварцового піску (8,5 г) поміщають в сталеву трубку і нагрівають в електричній печі при температурі 500–505 °С. Зверху на суміш поміщають штампель, сполучений з важелем із стрілкою на кінці. Коли вугілля переходить в пластичний стан, об'єм вуглепещаної суміші зменшується, оскільки пластична маса заповнює проміжки між зернами піску. При цьому штампель опускається, і стрілка на кінці важеля пересувається за шкалою.



**Рис. 2.19.** – Прилад для прискороного визначення спікливості

1 – вага; 2 – важіль; 3 – шкала; 4 – штампель; 5 – трубка з вуглепіданою сумішшю; 6 – піч

Вихід рідиннорухливих продуктів визначають вихід твердого залишку і парогазових летких продуктів термічної деструкції вугілля.

Дослід проводять на установці, яка складається з центрифуги з трубчастою електропіччю і завантажувального патрона. У патрон вставляють приймач з тугоплавкого скла, на нього ставлять вкладиш з сіткою, а на сітку поміщають випробовуване вугілля (6 г). Патрон вставляють в трубчасту піч установки і плавно збільшують частоту обертання центрифуги до 1500 хв<sup>-1</sup>. Нагрівають піч так, щоб температура вугілля через 5 хв. була 300°C. Потім нагрівання ведуть із швидкістю 65–75°C/хв. до 600°C.

Вихід (%) рідиннорухливих продуктів X і твердого залишку X<sub>1</sub> обчислюють за формулою:

$$X(X_1) = 100m_1/m_2,$$

де m<sub>1</sub> – маса рідиннорухливого продукту або твердого залишку, г;  
m<sub>2</sub> – маса початкової наважки вугілля, г.

Вихід (%) парогазових продуктів X<sub>г</sub> обчислюють так:

$$X_2 = 100 - (X + X_1).$$

Методика визначення виходу рідиннорухливих продуктів з пластичної маси вугілля встановлена ГОСТ 17621–72.

### 18.10. Визначення показників текучості в пластометрі Гізелера

Ущільнене вугілля нагрівають в металевому тиглі циліндрової форми з мішалкою. Мішалка є металевим стрижнем з чотирма лопатями, розташованими перпендикулярно до стрижня.

Піч перед дослідом нагрівається до 300 °С, потім нагрівання здійснюється із

Показник *Сп* визначають за різницею кінцевого і початкового положень важеля і виражають в безрозмірних одиницях.

Прискорений метод визначення спікливості придатний для оцінки вугілля невисоких стадій метаморфізму вітринового складу, які утворюють текучу пластичну масу.

### 18.9. Визначення виходу рідиннорухливих продуктів з пластичної маси вугілля

Рідиннорухливі продукти – це найбільш важкі в'язкі фракції пластичної вугільної маси. Спікливість вугілля залежить від виходу і властивостей цих продуктів. Одночасно з виходом рідиннорухливих продуктів визначають вихід твердого залишку і парогазових летких продуктів

швидкістю 3 °С/хв. до 550 °С. Мішалка приводиться в рух мотором з постійним зусиллям. При випробуванні реєструють частоту обертання мішалки і температуру.

В результаті випробування визначають максимальну текучість (максимальну швидкість руху мішалки в діленнях лічильника за хвилину), а також температуру розм'якшення вугілля, температури максимальної текучості і твердіння.

### 18.11. Визначення коксівності методом лабораторного коксування

Один з прямих методів оцінки коксівності – коксування вугілля в лабораторній печі (рис. 2.20) з подальшим визначенням фізико-механічних характеристик коксу.

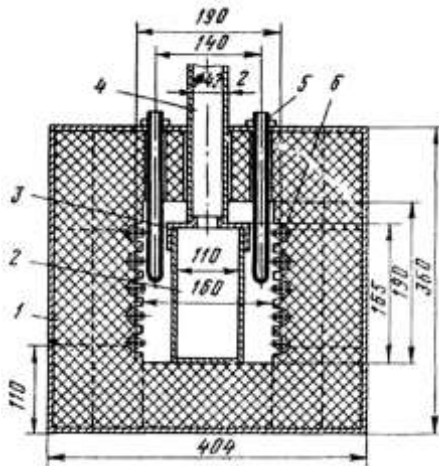


Рис. 2.20. – Піч для лабораторного коксування

1 – камера печі; 2 – ящик з вугіллям; 3 – кришка ящика; 4 – труба для відведення летких продуктів; 5 – чохол для термопар; 6 – нагрівальні елементи

го вугілля або шихти є показником  $V_k$  – виходом валового коксу.

Для оцінки крупності коксу його скидають в спеціальному апараті з висоти 1,8 м на металеву плиту, а потім розсіюють на ситах з квадратними отворами розміром 60x60, 40x40, 25x25 і 10x10 мм. Вихід (%) класів більше 40 мм є показником крупності коксу  $\Sigma_{40}$ .

**Показники міцності грудкового коксу** визначають після обробки класів більше 25 мм в спеціальному барабані, який обертають 6 хв. (300 обертів). Визначають показники:  $P_{25}$  – вихід (%) класу більше 25 мм;  $P_{10}$  – вихід (%) класу менше 10 мм.

Показники міцності тіла коксу  $P_c$  визначають в апараті, який складається з металевої хрестовини, що обертається, з порожнистими металевими циліндрами всередині. У циліндри поміщають по 50 см<sup>3</sup> коксу фракції 3–6 мм і сталеві кулі. Після 1000 обертів хрестовини виймають кокс і розсіюють його на ситі з круглими отворами діаметром 1 мм. Вихід (%) фракції більше 1 мм є показником  $P_c$ .

Методика визначення коксівності вугілля коксуванням в лабораторній печі встановлена ГОСТ 9521–74.

Пробу повітряно-сухого вугілля масою 2 кг крупністю 0–3 мм завантажують в залізний ящик і поміщають в піч, нагріту до 1000°С. Нагрівання проводиться від бічних стінок печі. Після завантаження температура знижується до 650°С. Подальше нагрівання ведуть із швидкістю 2°С/хв. Дослід закінчують, коли температура біля стінок камери печі складає 1050°С, а в центрі завантаження 950°С. Ящик з коксом поміщають в апарат для гасіння водою. Потім кокс зважують і визначають показники, що характеризують коксівність.

Маса отриманого коксу в перерахунку на суху масу завантаженого

### 18.12. Коксування в напівзаводських печах і ящичне коксування

Напівзаводські печі, які застосовують в Україні, розраховані на завантаження 150–200 кг вугілля або шихти. Ширина камери складає 400 мм. У зарубіжних країнах застосовують печі іншого об'єму (наприклад, на 400 кг шихти). Нагрівання проводять при тому ж режимі, що і в промислових печах. Отриманий кокс випробовують в малому барабані для визначення його міцності.

Для проведення ящичного коксування 70–80 кг вугілля, подрібненого до розмірів заводської шихти, завантажують в залізний ящик, закривають кришкою з отворами для виходу газів і поміщають в камеру заводської печі. Ящик видається з печі разом з готовим коксом (коксовим пирогом). Отриманий кокс випробовують так само, як і кокс з напівзаводських печей.

## 19. Коксування вугілля

Коксуванням називають метод термічної переробки переважно кам'яного вугілля, що полягає в його нагріванні без доступу повітря до 1000–1100°C і витримуванні при цій температурі, внаслідок чого паливо розкладається з утворенням летких продуктів і твердого залишку коксу. Основним цільовим продуктом цього процесу є кокс, що використовується головним чином як відновник і паливо в металургійній промисловості.

Кокс характеризується наступними основними показниками:

– дійсна густина	– 1800–1950 кг/м <sup>3</sup> ;
– насипна густина	– 400–500 кг/м <sup>3</sup> ;
– пористість	– 49–53%;
– вихід летких речовин	– 0,7–1,2%;
– вміст вуглецю	– >96,5%;
– вологість	– <5%;
– зольність	– 10–11%;
– вміст сірки	– 1–2%;
– теплота згоряння	– 32 МДж/кг.

Одночасно з коксом, вихід якого становить 70–80%, утворюються леткі продукти. При їх розділенні отримують сирий бензол, надсмольну воду, смолу і висококалорійний коксовий газ. Великі масштаби вироблення коксу зумовлюють отримання значних кількостей рідких і газоподібних продуктів коксування, що обчислюються мільйонами тонн на рік. До середини ХХ ст. коксохімія була основним постачальником сировини для великотоннажного виробництва і тонкого органічного синтезу. Сьогодні коксохімія помітно поступається в цьому відношенні нафтохімічній промисловості, проте внесок коксохімічних продуктів в сировинну базу хімії досить великий.

Коксування звичайно здійснюють із зовнішнім підведенням тепла. Процеси починаються поблизу стінок камери коксування і поступово переміщуються до її центру. Внаслідок невеликої теплопровідності вугільної шихти  $\approx 2 \cdot 10^{-4}$  Вт/(м·К), температура в центрі камери нижча, ніж біля стінок, і вирівнюється лише через 13–14 годин. До кінця коксування обидва пластичних шари, перемішуючись від стінок, зустрічаються в

центрі камери, утворюючи шов, за яким «коковий пиріг» при вивантаженні з печі розпадається на дві приблизно рівні частини.

Більшість реакцій повторного перетворення пари і газів відбувається в підсклепінному просторі, над поверхнею розжареного коксу. Оптимальні умови утворення цінних побічних продуктів: температура 700-720°C, час перебування пари в підсклепінному просторі близько 40 с.

Основним чинником, що впливає на вихід продуктів коксування, є склад вугілля, що переробляється. При переході від газового вугілля до піснувато-спікливого (тобто по мірі зниження виходу летких речовин) наростає вихід коксу при відповідному зниженні кількості смоли, бензолу, газу і пірогенетичної води. Збільшення кількості летких у вугіллі приводить до зростання в газі концентрацій метану, оксиду вуглецю і олефінів, тоді як вміст водню і азоту знижується.

Шихта, що піддається коксуванню, як правило, складається з суміші вугілля різних марок в різних співвідношеннях, причому враховуються властивості вугілля окремих технологічних марок. Газове вугілля характеризується порівняно невеликою товщиною пластичного шару, високим виходом летких речовин і підвищеною усадкою. Кокс з газового вугілля характеризується високою реакційною здатністю, присутність в шихті такого вугілля посилює усадку "кокового пирога" і полегшує видачу його з печі, а також збільшує вихід газу і хімічних продуктів коксування. При підвищеному вмісті газового вугілля вихід коксу меншає.

Жирне вугілля є головним компонентом шихти, оскільки забезпечує хорошу спікливість і додає коксу міцності. Однак при його підвищеному вмісті кокс виходить тріщинуватий і дрібногрудковий. Це вугілля зумовлює підвищений вихід смоли, бензолу і газу.

Коксівне вугілля додає коксу необхідної механічної міцності і забезпечує однорідну грудкуватість. Вугілля марки ПС знижує усадку, внаслідок чого зменшується тріщинуватість коксу, а крупність його підвищується, але зростає стираність коксу, меншає вихід газу і хімічних продуктів.

Перед підготовкою шихти для коксування вугілля збагачують для зниження його зольності до 5-7%, потім дроблять і розсіюють для отримання однорідної суміші, що складається на 80-90% з частинок розміром менше 3 мм.

При підвищенні кінцевої температури коксування від 1000 до 1150°C кількість смоли росте з максимумом при 1080°C, а потім знижується за рахунок повторних процесів її розкладу. Змінюється її фракційний склад, безперервно зростає густина смоли. У смолі знижується кількість легких фракцій (за винятком ароматизованої фракції 230-270°C) і підвищується частка пеку, збільшується вміст нафталіну при деякому скороченні виходу його гомологів і фенолів.

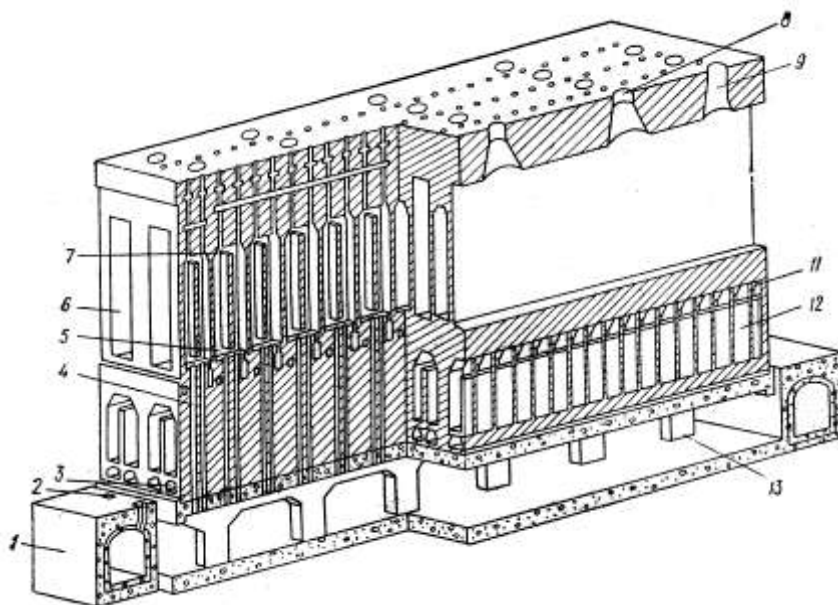
Вихід сирого бензолу, що вилучається з кокового газу, досягає максимуму при температурі 1130°C, а вміст в газі сирого нафталіну безперервно зростає. Газоподібні і рідкі продукти, які отримують при коксуванні, містять велику кількість цінних компонентів, що можуть бути використані при синтезі полімерних сполук, виготовленні лакофарбних матеріалів, хімічних засобів захисту рослин, лікарських препаратів тощо.

Сьогодні існує кілька різновидів горизонтальних камерних печей для коксування, що відрізняються системами обігріву (рис. 2.21). У печах будь-яких конструкцій

коксування вугільної шихти ведуть у вузькій камері з вогнетривкої цегли. Підведення тепла здійснюється через бічні стінки за рахунок спалення газу. У зв'язку з низькою теплопровідністю вогнетривких матеріалів і самої шихти процес коксування протікає протягом 14-20 годин. Камера коксової печі має висоту 5-8 м, довжину 15-16 м, ширину 420-520 мм – з коксової сторони і 450-550 мм – з машинної, тобто камера будується такою, що розширюється від машинної сторони до коксової для полегшення видачі «кокового пирога». Коксовою називають ту сторону печі, куди виводять кокс, а машинною – протилежну, на якій знаходиться коксовиштовхувач, який за допомогою штанги виштовхує кокс із камери.

Сучасні коксові печі об'єднують в батареї по 50-70 камер; дві-три батареї утворюють блок коксових печей, що обслуговується одним комплектом машин і механізмів, які переміщуються вздовж батареї і можуть обслуговувати кожну коксову камеру.

У склепінні кожної печі є отвори для завантаження шихти і виведення летких продуктів коксування. Прямий коксовий газ, що виводиться з коксових печей, містить велику кількість цінних продуктів, що підлягають вилученню і переробці.



**Рис. 2.21. – Коксівна піч з нижнім підведенням коксового газу :**

1 - боров; 2 - димовий патрубок; 3 - подовий канал регенератора; 4 - газопровід коксового газу; 5 - рециркуляційне вікно; 6 - камера коксування; 7 - нижня плита; 8 - люк для відведення коксового газу; 9 - опалювальний простінок; 10 - косий хід; 11 - секційний регенератор; 12 - колектор коксового газу

Крім вказаних сполук, в газі міститься невелика кількість сірковуглецю, органічних сполук сірки, фенолів та інших речовин.

Хоч вміст вказаних продуктів порівняно невеликий, однак при великих масштабах коксохімічних виробництв в нашій країні на основі сполук, що вилучаються з коксового газу, виробляється понад 100 видів промислової продукції.

Газ, що виходить з коксової печі з температурою 650-670°C, піддають двостадійному первинному охолодженню і переробці, схема якої описана нижче. Спочатку

газ охолоджують до 85-90°C водою, що впорскується на вході в газозбірник, в якому збирається газ з всіх печей коксової батареї. Охолодження потоку відбувається за рахунок випаровування води, що подається з температурою 70-75°C. Внаслідок такого охолодження конденсується приблизно половина смоли, а також виділяються у вигляді пастоподібної маси фуси – суміш вугільного і коксового пилу зі смолою.

Невипарена частина охолоджувальної води абсорбує з газу деяку кількість аміаку, сірководню, діоксиду вуглецю, ціаніду водню з утворенням амонійних солей. Рідку фазу і фуси відділяють від газу в сепараторах і направляють у відстійник, звідки прояснена вода повертається на охолодження в газозбірник. Фуси скребковими транспортерами виводять з відстійників і направляють у вуглепідготовчий цех, де використовують як добавку до шихти. Смолу подають в кінцевий холодильник для вилучення нафталіну.

Газ з температурою 80-90°C направляють на другий рівень первинного охолодження в трубчасті холодильники або холодильники змішування, де його температура знижується до 25-35°C. У цих апаратах відбувається конденсація парів води і смоли, в якій розчинена частина нафталіну, що міститься в газі. Склад газу, що відводиться з холодильників другого рівня охолодження, подано в табл. 2.27.

Порівняння цих даних із складом прямого коксового газу показує, що внаслідок первинного охолодження найбільш різко знижується кількість водяних парів і смоли. Смола, що залишилася в газі, знаходиться у вигляді туману (аерозолу) і вловлюється в трубчастих електрофільтрах, що забезпечують ступінь вилучення 98-99%.

Таблиця 2.27 – Склад коксового газу

Компоненти	Кількість, г/м <sup>3</sup>	
	Прямий газ	Після другого рівня охолодження
Водяні пари	250– 450	25-30
Пари смоли	80-150	2-5
Ароматичні вуглеводні	30-40	32-36
Аміак	8-13	7-11
Нафталін	До 10	2-3
Сірководень	6– 40	16-26
Піридинові основи	0,4-0,6	0,4-0,6

Очищений від смоли газ стискають до 20-30 кПа, підігрівають паром до 50-60°C і направляють на вилучення аміаку, яке здійснюють шляхом його взаємодії з сірчаною кислотою. Утворений при цьому сульфат амонію використовується як добриво. Сірчана кислота зв'язує також луги, що є в газі, піридинові – в сульфат піридину, з якого потім в окремій установці виділяють піридинові луги.

Наступним етапом очищення коксового газу є його кінцеве охолодження до 25-30°C з одночасним вилученням нафталіну. При охолодженні газу відбувається конденсація водяних парів, що містяться в ньому, і вимивання кристалів нафталіну, які нагромаджуються в нижній частині холодильника. Сюди ж для розчинення нафталіну подають смолу, виділену на стадії первинного охолодження газу. Після відстоювання смолу направляють на фракціонування і переробку, а газ йде на вилучення сирого

бензолу. Останній процес здійснюють абсорбційним методом, використовуючи як вбирач поглинальне кам'яновугільне масло.

Далі газ очищають від ціаніду водню та сірчаних сполук і отримують так званий "зворотний коксовий газ", що в промисловості складається з  $\text{CO}_2$  (1,5-2,7%),  $\text{N}_2$  (1,4-2,3%),  $\text{O}_2$  (0,3-0,8%),  $\text{H}_2$  (53-62%),  $\text{CO}$  (4,6-6,3%),  $\text{CH}_4$  (22,6-25,7%) і гомологів метану (1,5-2,7%).

Технологія коксування в періодично діючих камерних печах повністю вирішує завдання отримання високоякісного коксу при одночасному значному розширенні сировинної бази за рахунок використання великих запасів слабоспикливого і неспикливого вугілля, а також при забезпеченні високої продуктивності праці і мінімальній шкідливості та високих техніко-економічних показників.

Серед шляхів вирішення цієї проблеми є ряд технічних прийомів і заходів, основними з яких є раціональне складання шихт, оптимальний ступінь і характер подрібнення вугілля, збільшення щільності завантаження, попередня сушка і нагрівання вугілля перед коксуванням і ін.

Підвищення щільності вугільного завантаження досягають шляхом трамбування шихти, часткового або повного брикетування і гранулювання вугілля, а також додавання органічних рідин. Як показали дослідження, спікливість шихти збільшується пропорційно квадрату щільності засипки, із збільшенням щільності шихти зростає міцність грудок і матеріалу коксу.

При ущільненні шихти трамбуванням можна підвищити її щільність до 1,05-1,15 т/м<sup>3</sup>. Внаслідок скорочення відстані між зернами в ущільненому вугільному пирогу при коксуванні потрібна менша кількість рідкої фази і досягається велика міцність коксу. Це обумовлює можливість використання шихт зниженої спікливості.

При ущільненні шихти частковим брикетуванням насипна щільність шихти менша (при 30% брикетів вона дорівнює 0,8 т/м<sup>3</sup>), однак міцність коксу вища, що пояснюється дуже сильним розширенням брикетів при розм'якшенні. Це зумовлює значне поліпшення спікливості шихти загалом. При розширенні брикетів з виділенням значної кількості парогазових продуктів в пластичному стані відбувається стиснення розташованих навколо брикетів зерен шихти, що сприяє їх сплавленню, а це дозволяє використати для коксування вугілля зниженої спікливості.

Попереднє нагрівання вугілля і шихт дозволяє збільшити їх щільність на 15-30% і значно підвищити сипучість за рахунок зменшення вологості і зміни властивостей поверхні зерен. Кожна марка вугілля і шихта характеризуються певною температурою, при нагріві до якої досягають максимуму збільшення щільності і сипучості. Оптимальна температура для більшості різновидів вугілля і шихт становить 200-250°C. При більш високих температурах починається інтенсивне виділення газів і зміна властивостей поверхні зерен, внаслідок чого насипна щільність починає меншати.

Вплив термічної підготовки вугілля на процес коксування виявляється так:

- підвищується спікливість завантаження за рахунок збільшення щільності і швидкості нагріву на першій стадії процесу;
- поліпшується процес сплавлення через збільшення швидкості нагріву на другій стадії процесу;
- меншає тріщинуватість коксу за рахунок зниження перепаду температур в зава-



нтаженні і зменшення градієнта швидкостей усадки суміжних шарів напівкокс-кокс.

Позитивний вплив попередньої термічної підготовки на якість коксу тим більший, чим менша спікливість вугільного завантаження і чим вищий вихід летких речовин з неї.

На технологічні властивості вугільного завантаження впливають також умови його термічної підготовки, кінцева температура і швидкість нагріву, вміст кисню в теплоносії та ін. При швидкому попередньому нагріванні розширяються температурний інтервал переходу вугілля в пластичний стан, і температура максимального розм'якшення зміщується до більш високих значень.

В останні роки особлива увага приділяється розробці безперервних методів отримання коксу. Запропоновані сьогодні процеси можна розділити на дві групи: безперервне коксування вугілля без брикетування і отримання формованого коксу з брикетів. Отримання формованого коксу можна розділити на два типи: холодне брикетування із застосуванням зв'язуючого і гаряче брикетування без застосування зв'язуючої речовини.

Всі методи безперервного коксування знаходяться поки що на стадії дослідно-промислової перевірки через багатостадійність процесу і складне апаратне оформлення.

Перший промисловий коксово-енергетичний комплекс з 4-х батарей (268 коксових печей) продуктивністю 1,2 млн. т/рік доменного коксу з енергоутилізаційною установкою потужністю 94 МВт введений в експлуатацію в 1998 році на заводі Індіана Хабор. Комплекс споруджений за 18 місяців.

З січня 1993 року на Алчевському коксохімічному заводі успішно експлуатується коксова батарея, на якій виробляється кокс з трамбованої шихти. Проектна потужність батареї становить 1 млн. т/рік коксу. Батарея складається з 100 камер коксування. Розміри камери коксування, мм:

корисна довжина	– 15280;
висота	– 5070;
ширина	– 490 (м. с. 480, к. с. 500).
корисний об'єм камери коксування	– 34,5 м <sup>3</sup> .
розміри трамбованого пирога, мм:	
довжина внизу	– 15030;
вгорі	– 14930;
ширина	– 443;
висота	– 4880.
Об'єм пирога	– 31,4 м <sup>3</sup> .

При обороті печі 22 год. і часі циклічних зупинок 0,2 год. число пічевидач батареї на добу становить 108.

Одним з чинників, що забезпечують високу міцність трамбованих вугільних пирогів, є наявність в шихті 20-25% флотаційного концентрату і вологість шихти до 11%. Загальний час приготування трамбованого пирога – в межах 410-520 с. Щільність трамбованого пирога в перерахунку на вологість шихти 10% і зольність 7,9% становить 1,13 т/м<sup>3</sup>.

У процесі експлуатації коксовий батареї через некомплектне, недостатнє пос-

тачання вугілля значно змінювалися марочний склад шихти і період коксування. Вміст вугілля різних марок в шихті змінювався в наступних межах, %: Г – від 30 до 65; Ж – від 10 до 40; ПС – від 10 до 20; Т – від 0 до 15. Період коксування коливається від 22 (проектний) до 60 год.

Досвід роботи показав, що застосування трамбування вугільної шихти дозволяє використати для коксування шихти з широким спектром технологічних властивостей і отримувати високоякісний кокс підвищеної густини при допустимому рівні викидів у довкілля.

Виробництво коксу в світі в останнє десятиріччя практично стабільно утримується на рівні 360-370 млн. т/рік. За оцінкою Міжнародного інституту чорної металургії (МІЧМ), виробництво коксу буде неухильно скорочуватися внаслідок природоохоронних обмежень і зниження ефективної потужності пічного фонду коксохімічних підприємств по мірі його старіння. Продуктивність коксових батарей після 15 років експлуатації знижується на 1% (або більше) на рік.

Технологія шарового коксування вугілля в печах камерного типу з уловлюванням хімічних продуктів досягла граничного рівня технічного прогресу. Створені високопродуктивні комплекси з виробництва коксу і переробки коксового газу.

Почався перехід до розробки процесів нового покоління, які відповідають вимогам високих технологій майбутнього – безперервність, повна автоматизація, висока гнучкість і продуктивність, екологічна безпека, ресурс- і енергоекономічність. Європейським центром розвитку технології коксування завершена розробка модульної однокамерної системи коксування. Демонстраційний модуль висотою 10 м, довжиною 850 мм перевірений у Німеччині. Період коксування змінювали в діапазоні 24-48 годин, кокс вивантажували в сталевий конвеєр і охолоджували непрямим шляхом водою протягом 20 годин. У кожному циклі коксування отримували 50 т коксу.

Для КХЗ потужністю 2 млн. т/рік коксу число виробничих модулів однокамерної системи скорочується до 40 в порівнянні з 120 печами в багатокамерній системі (завод Кайгерштуль). На 50% скорочуються виробничі площі коксового цеху, знижуються шкідливі викиди при обігріві і з інших джерел, витрати на виробництво коксу знижуються на 10 дол./т.

У Німеччині за новою технологією передбачається піддавати коксовий газ крекінгу в присутності кисню і отримувати відновний газ, що містить > 60% водню і > 30% СО. Вихід газу становитиме 650 м<sup>3</sup>/т сухої шихти. Основними продуктами КХЗ буде кокс і відновлений газ, придатний для виробництва енергії або відновника в процесі прямого отримання заліза. При двопродуктовому КХЗ витрати знижуються на 30% і більше.

У США відроджують технологію коксування вугілля в печах без уловлювання хімічних продуктів. Головним продуктом такого коксово-енергетичного комплексу є кокс, а побічним – електроенергія.

У Дослідницькому центрі матеріалів і технологій фірми «Ніппон Кокан» (Японія) вивчають процес низькотемпературного коксування вугілля, що поєднує механічне стиснення вугільного завантаження і підвищений атмосферний тиск.

Параметри процесу встановлені в ході лабораторних досліджень на дослідній печі вертикального типу безперервної дії при різних умовах процесу в діапазоні 650-

950°C. Нагрів можна здійснювати як паралельно, так і перпендикулярно напряму прикладеного механічного навантаження.

При тривалості коксування 6 годин під навантаженнями 0,125; 0,250 і 0,375 МПа, прикладеними на різних стадіях процесу, встановлено, що краща якість коксу може бути досягнута під навантаженням 0,25 МПа протягом 0-3 годин або 1,5-4,5 години. Більш висока міцність коксу досягається при нагріві, паралельному напряму навантаження.

Вивчення впливу тиску газу на властивості коксу показало, що між тиском і параметрами міцності коксу, його виходом і реакційною здатністю існує пряма залежність. Зменшення товщини шару коксу, збільшенням щільності завантаження і попереднім підігріванням шихти можна досягнути такої ж продуктивності, як у звичайних коксових печах.

Безперервність процесу забезпечується регулюванням швидкості опускання вугільного завантаження і коксу в печі. Механічний тиск на завантаження у верхній частині печі забезпечує як ущільнення, так і просування завантаження, що дозволяє при більш низьких температурах коксування досягнути хорошої міцності коксу.

Якість експортованого різними країнами коксу істотно відрізняється, особливо за показниками золи, сірки, фосфору, а також за показником CSR гарячої міцності чавуну. Сірка може бути видалена частково при взаємодії з доменним шлаком і при знесірченні до переробки в сталь, але це дуже дорога операція. Дуже складне одночасне видалення з доменної печі сірки і лугів, яке повинне йти через шлак, оскільки сірка з'єднується тільки з основним шлаком, а лути з кислим.

Нині надходження лугів в доменні печі складає до 3-5 кг/т гарячого металу; необхідно також проводити позапічне знесірчення до завантаження металу в кисневий конвертер. Інші властивості вугілля не мають значення.

**Таблиця 2.28 - Вимоги до хімічного складу коксу в Німеччині (% на суху масу)**

Показник, %	Значення
Зольність	менше 9,0
Вихід летких речовин	менше 0,75
Вміст сірки	менше 0,70
Вміст лугів (N <sub>2</sub> O + K <sub>2</sub> O)	менше 0,20
Вміст хлору	менше 0,05
Вміст фосфору	менше 0,03
Вміст цинку	менше 0,003

Волога і хлор можуть викликати проблеми при експлуатації доменної печі, оскільки підвищують точку роси колошникових газів, а у разі сильного зниження точки роси відбувається їх конденсація, що викликає корозію газопроводів і знепилюючого устаткування.

Вміст золи в коксі сам по собі рідко створює проблеми в експлуатації печей, але висока зольність коксу може збільшити об'єм шлаків, а, отже, збільшити витрату енергії і понизити продуктивність.

Головні проблеми виникають з легуючими елементами у складі золи коксу, як і у випадку золи вугілля.

Кокс повинен зберігати крупність і гранулометричний склад до 4500°C.

**Таблиця 2.29 - Вимоги до фізичних властивостей коксу**

CSR*(<10 мм), %	>65
CRI**, %	≤23
M40>40 мм,%	>55
M10>10 мм,%	<15
Гранулометричний склад***(% за класами, мм:	
понад 80 мм	≤10 %
менше 40 мм	≤18 %
понад 20 мм	≤3 %

\* міцність після реакції з CO<sub>2</sub>; \*\* індекс реакційної здатності коксу;

\*\*\* перед випробуванням в барабані

Значення CSR і CRI визначаються при одному випробуванні з газифікації проби коксу з CO<sub>2</sub> при 1100°C; CRI оцінюють за втратою маси коксу після газифікації, а CSR – після механічного навантаження по залишку > 10 мм.

Досвід показує, що значення CSR дуже важливе при експлуатації великих доменних печей і печей з низькою питомою витратою коксу при високій продуктивності.

Технічною комісією з доменного виробництва Американського інституту чорної металургії на основі спеціального дослідження, проведеного в 1995 р., визначені вимоги до якості доменного коксу на сучасному етапі і на майбутню перспективу, коли доменні печі країн Північної Америки працюватимуть з високою витратою вдвудного пиловугільного палива і низькою (<300 кг/т чавуну) витратою коксу (табл. 2.30).

**Таблиця 2.30 – Вимоги до якості коксу**

Показники якості коксу	Сучасні вимоги	Фактична якість коксу		Перспективні вимоги (при витраті коксу <300 кг/т чавуну)
		Північно-американського	Імпортованого	
Механічна міцність %:				
індекс стабільності (>25 мм)	60	59	59-64	>61
індекс твердості (> 6,4 мм)	68	69	68	>70
Середня крупність, мм	50	50	50	>50
Вміст класів,%				
>50 мм	46	25-75	21-75	>50
>25 мм	94	93	93	>96
>12,5 мм	2	2	3	0
Вихід летких речовин %	0,9	0,75	0,8	<1,0
Вміст %				
вологи	5,0	5,0	5,0	<5,0
золи	8,5	8,5	7,5-10,0	<8,5
сірки	0,75	0,7	0,6-0,7	<0,75
лугів	0,20	0,18	0,17	<0,2
CSR, %	61	61	60-65	>61
CRI, %	23	25	25-19	<22

Узгоджені дані, що відображають думку 13 металургійних фірм Північної Америки, зводяться до того, що мінімальне значення індексу стабільності коксу складає близько 60% при діапазоні коливань від 55 до 64%. Тільки три металургійні фірми передбачають в майбутньому посилення вимог за цим показником. Нинішні вимоги до індексу твердості коксу по різних фірмах коливаються в діапазоні від 63 до >70%, причому кокс власного виробництва північноамериканських заводів характеризується вищими значеннями цього показника (68-70%), ніж кокс, який імпортується з-за кордону.

Вимоги до середньої крупності коксу однакові для коксу внутрішнього виробництва і імпортного (близько 50 мм), проте вимоги за гранулометричним складом розрізняються. Так, по виходу класу >50 мм вимоги змінюються від 36 до 55% з деяким посиленням в майбутньому. За вмістом дріб'язку в коксі вимоги сильно різняться у зв'язку з тим, що на металургійних заводах проводять відсів різних класів коксу (<25 мм; <19 мм; < 12,5 мм). Вимоги до вмісту класу >25 мм змінюються від 89 до 97%, тоді як максимальний вміст дріб'язку (<25 мм) не повинен перевищувати 4 %, а з урахуванням майбутніх вимог – 3%.

За даними кількох фірм встановлені залежності між витратою коксу в доменних печах і крупністю коксу. Зміна середньої крупності коксу на 1 мм в діапазоні 47-63 мм зумовлює зміну витрати коксу на 2,3 кг/т; зміна на 1% виходу класу <25 мм в діапазоні 0-8% викликає зміну витрати коксу на 3 кг/т, а класу <12,5 мм – відповідно на 21 кг/т.

Одностайна вимога доменників Північної Америки – необхідність підтримки вологості коксу на рівні 5 %. При цьому показник вологості коксу в регіоні має вельми істотне значення у зв'язку з тим, що північноамериканські доменні печі працюють практично на 100% окатишів (вологість 1 – 4%) в шихті, на відміну від більшості європейських доменних печей з високим використанням гарячого агломерату. Звідси підвищена вологість коксу може викликати зниження температури в доменній печі і гальмування процесу попереднього відновлення.

Діапазон вимог до зольності коксу широкий: від 7,5 до 10,5% і навіть 16% у однієї з мексиканських фірм. Вміст сірки обмежується більшістю вимог рівнем 0,8%, лугів – 0,2%. Вимоги до хімічних властивостей коксу на перспективу практично не посилюються. Щодо металургійних властивостей коксу, які оцінюються показниками гарячої міцності і реакційної здатності коксу, то сучасні і майбутні вимоги металургів зводяться до значень показника CSR в діапазоні 55-65%, а показника CRI – <22%.

Важлива вимога до якості коксу – підтримка постійності всіх показників якості. Інститутом чорної металургії США встановлені кількісні залежності витрати коксу на виплавку чавуну від зміни на 1 % показника якості коксу:

Індекс стабільності %	Зміни витрати коксу, кг/т чавуну
<55	8,0
55-62	4,0
>62	2,0
Вміст, %	
золи	10,0
сірки*	5,0
вологи	2,5
Гаряча міцність CSR %	
<58	0,75
>58	1,50

\* при зміні сірчистості коксу на 0,1%

«Холодна» і «гаряча» міцність коксу і його крупність непрямо впливають на витрату коксу: ці властивості коксу впливають на газопроникність в печі, що у свою чергу, визначає здатність печі працювати з підвищеним співвідношенням «руда-кокс». Ці властивості впливають також на дренаж в зоні горна печі, що стає критичним чинником при збільшенні розмірів печей.

За ситуації, коли знижується власне виробництво коксу і зростають вимоги до його якості у зв'язку із збільшенням витрати коксозамінюючих відновних агентів (мазуту, вугілля, природного газу) в доменних печах, вирішального значення набувають оптимізація якості коксу власного виробництва і кваліфіковане використання коксу іноземних джерел.

З підвищенням вимог до якості доменного коксу складніше вибрати вугілля, що коксується. Поєднання високої міцності і достатньо значної реакційної здатності коксу вимагає більшої диференціації коксівного вугілля. Критичним чинником слід вважати спікливість вугілля, але важливі також зольність і склад золи.

Коксування вугільної шихти здійснюється в коксових печах, які є складними технологічними спорудами, що складаються з камер коксування, обігрівальних простінків з системою опалювальних, газорозподільних і повітряпровідних каналів, регенераторів для підігріву повітря і для відведення продуктів горіння, а також відповідною арматурою і механізмами. Коксові печі підрозділяються за режимом виробництва коксу, способом обігріву, схемою обігріву, способом використання тепла продуктів горіння, а також способом підведення опалювального газу і повітря.

В Україні перша дослідна партія коксу була отримана на Лисичанській копальні, де з 1796 по 1802 роки було видобуто 21 тис. тонн вугілля, з яких 0,5 тис. тонн було витрачено на виробництво коксу. Зростання промислового виробництва коксу було у 1800-1900 роках. Зросла на той час потреба в металі у зв'язку із здійсненням у великих масштабах залізничного будівництва викликала посилений розвиток коксового виробництва.

До 1955 року в Україні в експлуатації були в основному коксові печі з такими характеристиками: висота камери 4300 мм, ширина – 407 мм, конусність – 50 мм, корисний об'єм камери коксування – 20,0-21,6 м<sup>3</sup> (залежно від загальної довжини камер).

Починаючи з 1955 р. велася розробка коксових печей з камерами великої ємкості, з такими характеристиками:

Корисна ємкість камери, м <sup>3</sup>	30
Довжина, мм	15040
Ширина, мм	450
Висота, мм	5000
Загрузка сухої шихти, т	22,2
Разова видача коксу, т	16,9

Перша промислова батарея, з камерами такої ємкості була введена в експлуатацію на Ясинівському коксохімічному заводі в 1958 г. Досвід експлуатації коксових печей ємкістю 30 м<sup>3</sup> показав, що розроблена конструкція дозволяє забезпечувати рівномірність обігріву печей і видачу коксу необхідної якості, має значні резерви збільшення розмірів камер, а отже, їх продуктивності.

Важливим етапом в розвитку конструкцій коксових печей стали печі з нижнім підведенням тепла, в яких регульовальні засоби винесені за межі пічної кладки, легко

доступні для заміни і перебувають у зоні низьких температур, що дає можливість підвищити точність і стабільність регулювання обігріву. Секціонування регенераторів поліпшило омиваність насадки і збільшило ступінь утилізації тепла.

При нижньому підведенні коксового газу на обігрів додатково утилізується тепло продуктів горіння в регенераторах на підігрів газу, завдяки чому знижується витрата тепла на коксування.

Перша промислова батарея з пічних камер з об'ємом камери 30 м<sup>3</sup> і нижнім підведенням коксового газу на обігрів була введена в експлуатацію в 1963 році на Авдіївському коксохімічному заводі. З 1963 по 1967 роки на заводі було введено в експлуатацію і освоєно 4 таких батареї конструкції Діпрококсу системи ПВР. Кожна батарея складається з 77 печей. Проектна річна потужність 4-х батарей складає 2760 тис. тонн валового коксу 6%-ї вологості.

Основні особливості конструкції печей полягають в розділенні регенераторів за довжиною на окремі секції по числу опалювальних вертикалей, розташування в стінках регенераторів вертикальних дюзових каналів для можливості нижнього підведення газу і наявності в основі черевних каналів живлення отворів для регулювання подачі повітря по секціях регенераторів.

Печі, призначені для опалювання тільки коксовим газом, працюють за схемою парних вертикалей з рециркуляцією продуктів горіння в замкнутій парі.

Повітря для спалювання газу надходить з нижнього тунелю і через забірні патрубки та газоповітряні клапани подається в черевні канали. Регулювання подачі повітря в кожен секцію регенератора здійснюється установкою (знизу через черевний канал) реєстрів в регулювальних отворах колосникових ґрат.

Коксовий газ з розподільних газопроводів через стопорні і чотириходові кантовочні крани подається в колектори, які розташовані уздовж опалювальних простінків. Газ з колекторів по перехідних клапанах надходить в газопідвідні канали. Кожен простінок обслуговується двома суміжними колекторами. Регулювання подачі коксового газу здійснюється індивідуально для кожної вертикалі знизу з обслуговуючого тунелю зміною прохідного перетину ніпелів, які розташовані в трубках газорозподільної системи.

З метою забезпечення збереження кладки стін регенераторів черевні канали викладені з термостійкого багатошамотного матеріалу і відокремлені від верхньої динасової частини швом ковзання. Печі обігріваються коксовим газом, який надходить з температурою приблизно 400°C і підігрівається в решеферах до 650°C. Основні трудомісткі процеси по завантаженню печей, видачі, гасінню і сортуванню коксу механізовані. З цією метою Слов'янським КБ «Діпрококсу» і заводом «Словважмаш» спеціально для печей великої ємкості розроблені нові машини.

Досвід експлуатації великих коксових печей з корисним об'ємом 30 м<sup>3</sup> в перебігу перших трьох років (з 1968 по 1970 р.) показав :

1) разове завантаження сухої шихти в середньому складало 21,77 тонн при проектному 22,0 тонн;

2) період коксування з 1968 по 1970 р. було зменшено з 17 год. 10 хв. до 16 год. 30 хв. з метою збільшення виробництва коксу. Згідно проекту, період коксування мав бути 17 год. 20 хв.;

3) температура в центрі пирога, на рівні 2,45 м, перед видачею складала 1030-1050°C. Різниця температур по висоті пирога між низом і верхом складала 40- 80°C, що цілком забезпечувало добре прогрівання коксу по всьому масиву;

4) коефіцієнти рівномірності температур  $K_b$  і  $K_c$  досить високі і складають по роках з 1968 по 1970 р.:

Роки	1968	1969	1970
$K_b =$	0,979;	0,968;	0,955;
$K_c =$	0,946;	0,962;	0,954;

5) вихід валового і металургійного коксу за ці роки знизився в результаті угару, що має місце при сухому гасінні коксу.

Під час проведення робіт з налашки обігріву печей з камерами великої ємкості було виявлено ряд недоліків:

1) Наявність перетікань опалювального газу в регенератори через нещільності кладки каналів за швом ковзання. Це приводило до порушення розподілу газу по довжині опалювальних простінок і викликало необхідність в систематичному торкретуванні нещільностей.

2) Конструкція вузла подачі коксового газу в кожен вертикаль ускладнює проведення тонкого регулювання, оскільки незначна зміна положення регулювальних циліндрів (які неможливо точно установити по центру) щодо сопла змінює витрату газу до 25 %.

3) Наявність кантовочних кранів на два простінки ускладнює проведення регулювання подачі газу по простінках, оскільки при зменшенні подачі газу в один простінок збільшується подача газу в інший.

4) Пристрій для подачі повітря на газоповітряних клапанах не забезпечував необхідної кількості повітря і незручний в експлуатації.

5) Газопроводи зворотного коксового газу в місці розташування дреселів мали великий опір через малий перетин. Це приводило до необхідності підтримки високого тиску газу.

6) Відсутня можливість продування від пилу і заміни насадки регенераторів через наявність в них суцільних секційних перегородок, що може надалі привести до значних труднощів в експлуатації печей.

**Сухе гасіння коксу.** Однією з особливостей сучасних великих коксохімічних заводів є наявність в складі заводу установок сухого гасіння коксу (УСГК). Сухе гасіння коксу дозволяє разом з використанням фізичного тепла розжареного коксу для отримання пари високих енергетичних параметрів підвищити якість коксу і техніко-економічні показники коксохімічного і доменного виробництва, а також істотно знизити забруднення повітряного і водного басейнів.

Перша з чотирьох УСГК на Авдіївському коксохімічному заводі була споруджена і введена в експлуатацію в період 1966-1968 років. Вона призначена для гасіння коксу з батареї №№ 3-4 і складається з чотирьох блоків (камера-котел) – трьох робочих і одного резервного. Розжарений кокс з камери коксування з температурою 1000-1050°C в спеціальному коксоприймальному вагоні доставляється до УСГК. Для охолодження коксу в камеру гасіння через щілинний отвір по периметру нижньої конусної частини, через дуттєвий пристрій в центрі завантаження подається циркуляційний



газ з температурою 180-200°C. Циркуляційний газ (умовно інертний) утворюється з повітря, що знаходиться в системі установки, яке, після проходження через шар розжареного коксу, утворює CO, CO<sub>2</sub>. Проходячи через шар коксу, газ нагрівається і через верхній кільцевий канал подається в пилоосаджувальний бункер, потім в газову частину котла-утилізатора, і пиловіддільний циклон. Охолоджений і очищений циркуляційний газ димососом знов подається в камеру гасіння.

Вивантаження погашеного коксу здійснюється безперервно за допомогою розвантажувального пристрою автоматично порціями 1,3-1,6 т частотою 1,0-1,5 хв. при роботі на проектному режимі. Розвантажувальний пристрій складається з двох відсіків, проміжного бункера, затворів, рампи холодного коксу, перекидного лотка і затвора рампи.

#### Характеристика УСГК

Продуктивність за коксом на одному блоці, т/год	50,0-54,0
Температура гарячого коксу, °C	1000-1050,
Температура погашеного коксу, °C	200-250
Продуктивність котла-утилізатора за паром, т/год	25,0
Тиск перегрітої пари, МПа (ат)	3,9 (39,0)
Температура перегрітої пари, °C	450
Витрата циркуляційних газів, м <sup>3</sup> /год	75000-80000
Температура циркуляційних газів на вході в котел, °C	750-800
Температура циркуляційних газів на вході в камеру, °C	180-200

Успішне освоєння коксових батарей з печами ємкістю 30 м<sup>3</sup> на Ясинівському і Авдіївському КХЗ показали можливість забезпечення рівномірного обігріву печей ще більшої висоти і довжини, що дозволило рекомендувати до впровадження печі ємкістю 41,6 м<sup>3</sup> з розмірами камери: довжина – 16 м, висота – 7 м і ширина – 410-450 мм, залежно від технічних властивостей коксованої шихти. Розробка цієї конструкції коксових печей була почата в 1978 році з нижнім підведенням коксового газу і нижнім регулюванням повітря.

Печі пристосовані для обігріву тільки коксовим газом і забезпечені комплексом засобів для управління рівномірністю обігріву коксового пирога. Кладка обігрівальних простінків передбачалася з динасової цегли зниженої щільності з підвищеною теплопровідністю, що повинно було забезпечити інтенсифікацію технологічного процесу за рахунок збільшення швидкості коксування. Печі устатковані дверима з пружинними затискачами на трьох рівнях і вдосконаленими механізмами для чищення дверей, броні і рам. Для створення необхідних оптимальних умов роботи механізмів чищення дверей було проведено вивчення різних типів футеровки дверей, конструкцій цеглотримачів.

Коксова батарея забезпечена вентиляційною установкою для подачі очищеного повітря в підбатарейне приміщення і опалювальну систему. Прийнята чотирибатарейна компоновка коксового цеху з 65 печами в одній батареї. Робота машин, обслуговуючих коксу установку, максимально автоматизована, а частка ручної праці зведена до мінімуму.

Перша така батарея з об'ємом пічної камери 41,6 м<sup>3</sup> була введена в експлуатацію на Західносибірському металургійному заводі (батарея №7) в 1975 р., а в 1976-1977 рр.

такі ж батареї були введені в дію на Авдіївському коксохімічному заводі (батареї №7 і 8), в 1978 – на Кемеровському коксохімічному заводі, в 1982 – на Алтайському (батареї №5 і 1). Будівництво коксових батарей з камерами коксування об'ємом 41,6 м<sup>3</sup> замість 21,6 м<sup>3</sup> забезпечувало підвищення продуктивності праці приблизно в 1,9 разів і привело до зниження питомих капітальних вкладень на 22,5% і експлуатаційних витрат – на 19%.

Зростання продуктивності коксових батарей потребувало вдосконалення конструкції і технологічного режиму сухого гасіння коксу. Якщо з 1960 по 1971 рр. в СРСР було побудовано і введено в експлуатацію 8 УСГК, то з 1978 року на семи коксохімічних заводах в експлуатації знаходилися 16 УСГК із загальною кількістю камер більше 70, які обслуговували 28 коксових батарей із загальною продуктивністю по гашеному коксу понад 13 млн. т на рік. З дня пуску першої дослідної установки спосіб сухого гасіння коксу суттєво розвинувся.

Як типовий проект нині прийнята установка з індивідуальними підйомниками. Для коксового цеху, що складається з двох батарей продуктивністю 910 тис. т на рік коксу кожна, передбачається будівництво двох установок, розташованих в торці кожної батареї. Така компоновка дозволяє:

1) Використовувати індустріальні способи будівництва і ремонту установок в процесі експлуатації.

2) Автономно обслуговувати коксові батареї.

3) Поліпшити умови функціонування електровоза і підйомників при транспортуванні і подачі коксу в камеру гасіння.

4) Дистанційно управляти роботою підйомників.

За останні роки в проекти УСГК Діпрококсом і УВХІНом внесений ряд нових технічних рішень:

1) Будівництво УСГК із застосуванням індивідуальних підйомників окремо для кожної батареї.

2) Зменшення викидів в навколишнє середовище за рахунок безпилового завантаження коксу в камеру.

3) Диференційоване відведення циркуляційних газів, що дозволяє покращити рівномірність гасіння коксу, збільшити оперативний об'єм камери-накопичувача на 60-80 м<sup>3</sup> і, отже, істотно збільшити якість коксу.

4) Стабілізація параметрів пари, яка виробляється в котлах-утилізаторах, що забезпечить підвищення ефективності процесу сухого гасіння коксу.

5) Удосконалення кузова коксовозного вагону.

6) Застосування в коксохідній зоні шамотної цегли підвищеної міцності.

### 19.1. Визначення міцності коксу в малому і великому барабанах

**Випробування в малому барабані.** Циліндр барабана зроблений з листової сталі з допустимою товщиною стінок 5 мм (не менше), товщина дна барабана та ж; внутрішній діаметр дорівнює 1000 мм±5 мм.

Всередині барабана поздовжньо на однаковій відстані один від одного (90° по колу) приварено чотири шматки кутового заліза розмірами 100x50x10 мм. При цьому полиці завдовжки 100 мм направлені до центра барабана, а полиці завдовжки 50 мм – в

напрямку, зворотному його обертанню (не допускається знос до довжини полиці менше 95 мм). Завантаження проводиться через люк в стінці барабана розмірами 600x500 мм, який щільно закривається знімною кришкою.

У конструкції коксопробного барабана (Коксохіммаш), відповідно до ГОСТ 5953–72 передбачена автоматизація операцій: відкривання і закривання кришки барабана, завантаження і вивантаження коксу, очистка барабана від коксового дріб'язку.

Для випробування відбирається проба від первинної партії після її розсівання на класи.

Перш за все необхідно перерахувати гранулометричний склад на кокс крупністю >25 мм. Після цього складається проба масою  $50 \pm 0,5$  кг шляхом відбору наважок від коксу класів 25–40; 40–60; 60–80 і >80 мм. Вміст кожного класу відповідає встановленому при перерахунку. Таким чином, в підготовленій пробі вдається відобразити середній гранулометричний склад і міцність випробовуваної партії коксу.

Відібрані проби коксу поміщаються у випробувальний барабан. Барабан обертається з частотою  $25 \pm 1$  об/хв. Після 100 оборотів барабан автоматично зупиняється. Ретельно вивантажений кокс розсіюється на ситах (80x80; 60x60; 40x40; 25x25; 10x10 мм) на механічному грохоті.

Допускається ручне розсівання класу <25 мм (згідно ГОСТ 5953–72, належить випробовувати три паралельні проби). Потім кожен клас зважується (втрати додаються до класу 10 мм) і визначається вихід кожного класу з точністю до 0,1 %.

Показниками міцності коксу є: M10 (тобто вихід класу <10 мм у відсотках), він характеризує стираність коксу; M25 (тобто вихід коксу >25 мм) – характеризує опір дробленню або механічну стійкість коксу товарної крупності при накладенні руйнуючих зусиль.

Разом з вказаними показниками вираховується коефіцієнт дробимості

$$K_D = d_{\text{почат}} / d_{\text{роз}},$$

де  $d_{\text{почат}}$  і  $d_{\text{роз}}$  – середній розмір шматків коксу до і після випробування в барабані, мм.

**Випробування у великому барабані.** За ГОСТ 5953–72 фізико-механічні властивості коксу визначаються шляхом його випробування у великому барабані (барабан Сундгрена), що є циліндром діаметром 2 м, відстань між днищами (виготовленими з 8-міліметрового котельного заліза) цього циліндра – 800 мм. Днища сполучені один з одним 125 залізними стрижнями; діаметр кожного 25 мм; зазор між стрижнями також рівний 25 мм. Завантаження коксу – 410 кг. Для завантаження і вивантаження коксу є люк. До днищ приварені осі діаметром 60 мм. Осі обертаються (з частотою обертання 10 об/хв.) в підшипниках від електромотора і системи передач. Загальний час випробування досягає 15 хв.

Таким чином, після 150 обертів барабан зупиняється. Визначається «провал», який розсіюють на квадратних ситах з отворами розміром 25x25 і 10x10 мм. Вивантажують і зважують залишок в барабані, який є основним показником при випробуванні коксу цим методом. Іншим важливим показником є вихід класу 0–10 мм в підбарабанному продукті. Крім того, враховується вихід класу 10–25 мм. Вказані показники виражаються в кілограмах.

### 19.2. Дійсна густина коксу

Для визначення дійсної густини коксу використовується пікнометр об'ємом 20-25 мл з притертими пробками (ГОСТ 10220-75). Близько 2 г коксу, подрібненого до 0,2 мм, сушать при 105-110°C протягом 1-1,5 год.

Для визначення водного числа, тобто точного об'єму пікнометра, його наповнюють дистильованою водою, витримують близько години в термостаті при температурі 20°C, рівень води доводять до мітки і зважують. Водне число:

$$V=(m_1-m) K,$$

де  $m_1$  і  $m$  – маса пікнометра з водою та без неї, г;  $K$  – коефіцієнт для перерахування маси води на об'єм при 4°C ( $K=1,00177$  для 20°C).

Аналогічним чином заповнюється пікнометр спиртом; визначається маса спирту та його густина

$$d=m/V,$$

де  $m$  – маса спирту, г;  $V$  – водне число, см<sup>3</sup>.

Для визначення густини коксу наважку (близько 2 г) через воронку поміщають в пікнометр і точно її зважують; на 1/3 заповнюють пікнометр етиловим спиртом; перемішують тонкою дротинкою (капіляр закритий пробкою).

На водяній бані, доводять спирт до кипіння і додатково витримують ще 5 хв., потім охолоджують, доливають спирт до мітки і поміщають в термостат. Далі діють так само, як при визначенні водного числа пікнометра.

Дійсна густина сухого коксу

$$d_r^d = m_2 d / [V - (m_3 - m_4)],$$

де  $m_2$  – маса коксу, г;  $m_3$  – маса пікнометра, спирту і коксу, г;  $m_4$  – маса пікнометра і наважки, г.

Проводяться два паралельні досліди. Результат обчислюється як середнє арифметичне. Відносна розбіжність допускається 0,7 % для однієї лабораторії і 1,2 % для різних лабораторій.

### 19.3. Уявна густина і пористість коксу

Кокс для випробування відбирається після визначення гранулометричного складу. Готують пробу крупністю >40 або >25 мм (пропорційно виходу окремих класів) масою 12-18 кг. Клас >60 мм дроблять до проходження через сито з отворами 60 мм. Отриману в результаті пробу (25-60 мм) скорочують до 9 кг і ділять її на три частини.

Для випробування використовують два контейнери розмірами 560x280x350 мм. Один з них (I) має зливний патрубок, другий (II) – без патрубка. Беруть також дротяну корзину розмірами 250x250x250 мм з отворами 13x13 мм і бак для кип'ятіння води розміром 350x350x400 мм.

Пробу коксу (близько 3 кг) зважують і висушують до постійної маси при температурі 200-230°C. Цим коксом наповнюють корзину і занурюють в бак з киплячою водою на 1,5-2 год. За цей час пори коксу насичуються водою. Потім корзину переносять

в контейнер II і охолоджують до 15-20°C, далі витягують кокс, дають стекти воді протягом 1 хв. і переносять в контейнер I, який заздалегідь наповнюють водою. Потім відкривають пробку зливної патрубку і знову закривають.

Після занурення коксу в цей контейнер знов відкривають пробку – надлишку води дають стекти в мірний циліндр. За кількістю витисненої води судять про об'єм коксу. Заздалегідь також визначають об'єм  $V_2$  корзини.

Уявна густина сухого коксу:

$$d_a^d = G/V,$$

де  $G$  – маса сухої проби коксу, г;  $V=(V_1-V_2)$  – об'єм, займаний коксом,  $V_1$  – сумарний об'єм коксу і корзини.

Після вказаного визначення корзини з коксом слід витягувати з контейнера I, дати воді стекти протягом 1 хв. і зважити. Це дає можливість визначити уявну пористість (видиму). Об'єм, зайнятий водою, можна назвати також об'ємом відкритих пор.

Уявна пористість:

$$P_a = (G_1 - G)100/V,$$

де  $G$  і  $G_1$  – маса коксу, сухого і насиченого водою, г.

Загальна дійсна пористість коксу

$$P_r = (V_1 - V_2)100/V_1,$$

де  $V_1$  – об'єм пористого коксу;  $V_2$  – об'єм коксу, позбавленого пор.

Оскільки

$$V_1 = G/d_a \text{ і } V_2 = G/d_r,$$

де  $d_a$  і  $d_r$  – уявна густина і дійсна, то, підставляючи ці значення у формулу дійсної пористості коксу, отримаємо:

$$P_r = (d_r - d_a)100/d_r.$$

Таким чином, визначивши дійсну і уявну густину коксу, можна обчислити об'єм, який займають пори, тобто загальну пористість коксу.

Відповідно до стандарту ІСО 1014-75 висушений кокс (маса  $m$ ) також безпосередньо занурюють в корзині у воду і через 3 хв. визначають масу корзини з коксом у воді  $M_1$ , витягують з води, сушать 10 с і знов зважують  $M_2$ :

$$d_a = m/[(M_2 - m_2) - (M_1 - m_1)],$$

де  $m_1$  і  $m_2$  – маса корзини відповідно у воді і після витягання та сушки протягом 10 с.

Особливість цього методу в тому, що об'єм коксу визначається за «втратою» маси зразка у воді; при цьому не має значення стан коксу (тобто немає необхідності в його кип'ятінні), оскільки враховується різниця в масі одного і того ж коксу до і після витягання його з води.

#### 19.4. Визначення насипної маси коксу

Міжнародною організацією стандартизації передбачені відповідні стандарти для визначення насипної маси коксу в невеликих (ємність 0,2 м<sup>3</sup>) і великих контейнерах. При завантаженні коксом контейнерів висота падіння шматків не повинна перевищувати 250 мм. Видаляються ті надмірно великі шматки коксу, які перешкоджають вільному переміщенню планки по верху контейнера. Насипна маса в перерахунку на сухий кокс

$$(BD) = [(G_2 - G_1)/V] (100 - W_t) 100,$$

де  $G_1$  і  $G_2$  – маса контейнера і контейнера з коксом;  $V$  – об'єм контейнера, л;  $W_t$  – загальна волога коксу.

#### 19.5. Визначення питомого електричного опору коксу

Визначення питомого електричного опору (ПЕО) необхідне для оцінки властивостей вуглецевих відновників, використовуваних в електротермічних виробництвах. За даними Г. М. Макарова і Ю. Я. Філоненко, ПЕО коксу для електротермічних виробництв повинен бути >2500 Ом·мм<sup>2</sup>/м. Певні вимоги за ПЕО висуваються до вуглецевих матеріалів, зокрема до кам'яновугільного і пекового коксу, антрациту і термоантрациту, для виробництва електродів і інших вуглецевих виробів. Нарешті, ПЕО – цінна характеристика для оцінки готовності коксу, а також ступеня бездимності побутового палива. Вкажемо також на зв'язок, який виявляється між спікливістю вугілля і електричною провідністю коксу.

Запропоновані методи для оцінки ПЕО коксу: двозондовий для вимірювання ПЕО порошків і чотиризондовий – для визначення ПЕО грудкового коксу.

У двозондовому методі вдається виключити вплив перехідних опорів між зразком і електродами, тому можливо отримувати точніші результати.

Принцип методу полягає у наступному. Через циліндричний зразок, який знаходиться між електродами, що стискають його, пропускається струм (вимірюється амперметром). Напруга і сила струму регулюються дільником напруги. На певній відстані від струмопровідних електродів розміщуються потенційні електроди у вигляді двох зондів. За допомогою потенціометра компенсаційним методом вимірюється різниця потенціалів між цими зондами.

Питомий електричний опір:

$$\rho = RS/L = VS/IL,$$

де  $V$  – різниця потенціалів;  $I$  – сила струму;  $S$  – площа перетину зразка;  $L$  – відстань між зондами.

Якщо зразок має достатньо високий електричний опір, тобто набагато більший, ніж опір потенціометра, потенціометр застосовувати не можна (оскільки він шунтуватиме зразок). Слід використовувати вольтметр, внутрішній опір якого істотно вищий, ніж опір зразка. На рис. 2.22 показаний двозондовий прилад.

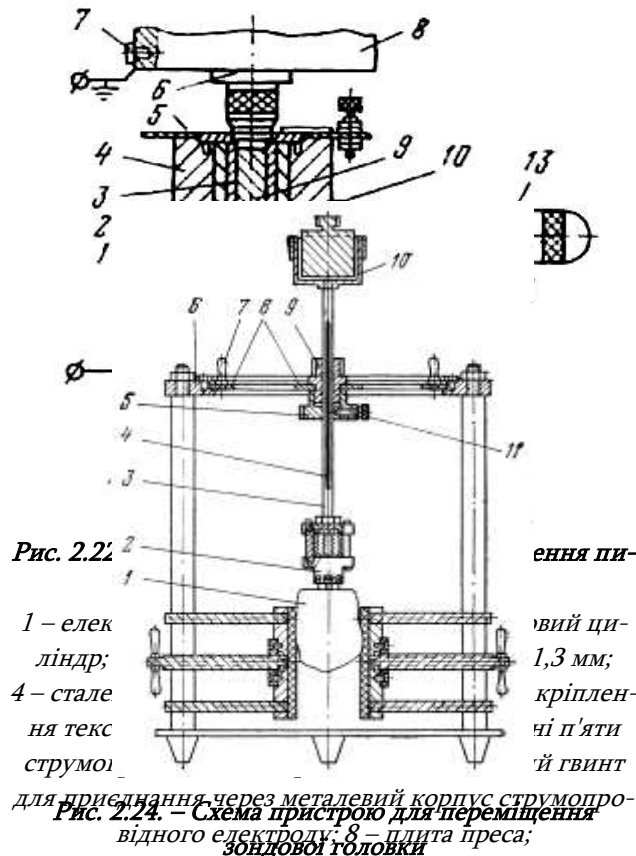


Рис. 2.22.

ення пи-

1 – елек  
ліндр;  
4 – стале  
ня текс  
струмо

для присіднання через металевий корпус струмопро-  
відного електроду; 8 – плита преса;  
зондової головки

9 – струмовий електрод; 10 – наважка коксу;  
1 – зразок; 2 – зондова головка; 3 – стержень;  
11 – сталевий опорний контакт для нижнього елект-  
рода; 4 – обойма; 5 – гайка, що фіксує затиск; 6 – обойма;  
рґда; 12 – текстолітовий ізолятор; 13 – рукоятка  
рукоятка; 8 – диск; 9 – затиск; 10 – стакан з  
вантажем; 11 – гвинт для фіксації стержня

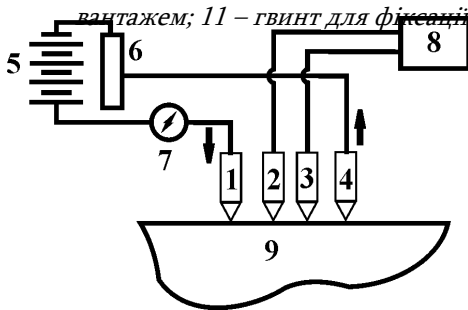


Рис. 2.23.– Схема чотиризондового приладу

1-4 – зонди; 5 – джерело струму;  
6 – дільник напруги; 7 – міліампер-  
метр; 8 – потенціометр; 9 – кокс

Для визначення ПЕО грудкового коксу слід виміряти силу струму через зовнішні струмові зонди 1 і 4 і визначити різницю потенціалів  $V$  між середніми потенційними зондами 2 і 3. Відстань між всіма зондами однакова:  $5,0 \pm 0,1$  мм.

Питомий електричний опір грудкового коксу визначається за формулою:

$$\rho = V2\pi S/I.$$

Для випробування відбирається наважка ( $2,1 \pm 0,01$  г) висушеного коксу аналітичного подрібнення ( $-0,2$  мм). Після того, як нижній струмовий електрод поміщений в канал, через воронку засипають наважку коксу, змітаючи всі зерна в канал, і опускають верхній струмовий електрод.

Потім встановлюють прилад у прес; клєми зонда сполучають з потенціометром. Зразок пресується при тиску  $39,2$  МПа (витримка під тиском близько 2 хв.) Висота спресованого зразка повинна складати  $16$  мм. Висоту перевіряють за положенням рисок щодо сталевого кільця для кріплення текстолітових трубок, з цією площиною може співпадати верхня риска, але нижче електрод не повинен опускати-ся, інакше тиск сприйматиме не зразок, а текстолітові частини приладу.

Через 2–5 хв. після прикладення тиску встановлюють робочий струм і вимірюють напругу.

У разі, коли випробовуються зразки, які характеризуються відносно низьким питомим електричним опором, вимірювання виконується при струмі  $100$  мкА; у разі високого ПЕО струм дорівнює  $10$ – $100$  мА.

Випробовують дві паралельні наважки. Після випробування зразок видаляється, канал ретельно і обережно вичищається і розраховується питомий електричний опір.

**Чотиризондовий метод** був запропонований для визначення ПЕО грудкового коксу. Схема електровимірювання показана на рис. 2.23.

Схема приладу для визначення ПЕО грудкового коксу показана на рис. 2.24.

Пристрій для переміщення зондової головки дозволяє встановлювати її в будь-якому місці поверхні зразка коксу. Зондова головка виготовлена з органічного скла; в ній є канали, в яких за допомогою утримувачів, пружин, хвостовиків і гайок укріплені пластинки з впаяними в них зондами із заточеного на конус вольфрамового дроту діаметром 0,8 мм.

При вимірюванні ПЕО шматків коксу через зовнішні струмові зонди пропускають постійний струм.

Джерело струму – акумулятор (е.р.с. 5-10 В і ємність 60-100 А/год). Сила струму вимірюється міліамперметром відповідного типу з межами вимірювання 0-100 мА. В електричний ланцюг включається реостат (опір 100-200 Ом, допустимий струм 0,2 А). Середні потенційні зонди з'єднуються з потенціометром постійного струму (0-100 мВ).

Для прикладу наведемо значення ПЕО Ом·см; для коксу, отриманого в лабораторних умовах, – 0,086-0,205 і для напівкоксу  $0,55 \cdot 10^5$  -  $7,8 \cdot 10^5$ .

Для коксу коксохімічних заводів ПЕО, Ом·см, такі:

Коксохімзавод	Подрібнений (чотиризондовий метод)	Грудковий (двизондовий метод)
Дніпропетровський	0,048–0,070	0,066–0,126
Дніпродзержинський	0,015–0,018	0,016–0,028

### 19.6. Визначення реакційної здатності коксу

Реакційна здатність коксу – один з важливих показників його якості. Вважають, що високоякісний доменний кокс повинен відрізнятися низькою реакційною здатністю. Реакційна здатність ливарного коксу повинна бути відносно нижчою – менше 0,6 мл/(г·с) за CO<sub>2</sub>. Вуглецевий відновник для електротермічних виробництв характеризується підвищеною реакційною здатністю – більше 1,5 мл/(г·с).

Про реакційну здатність коксу судять за константою швидкості реакції взаємодії діоксиду вуглецю з коксом при 1000°C



Константу швидкості цієї реакції визначають відповідно до ГОСТ 10089–73. Схема установки для випробування коксу показана на рис. 2.25. Для нагріву коксу використовується трубчаста електропеч потужністю 2 кВт ( $l = 400$  мм,  $d_{\text{зовн}} = 45$  мм). Важливо, щоб середню ділянку печі можна було нагрівати за 30 хв до 1200°C.

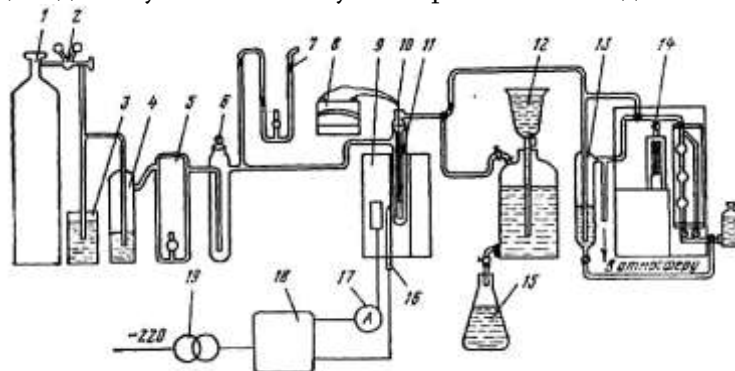


Рис. 2.25. – Схема установки для визначення реакційної здатності коксу:



1 – балон з  $\text{CO}_2$ ; 2 – вуглекислотний редуктор УР-2; 3 – моностат; 4 – склянка з  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;  
 5 – диференціальний манометр; 6 – колонка з  $\text{CaCl}_2$ ; 7 – манометр; 8 – мілівольтметр;  
 9 – піч реакційна; 10 – термопара СПП-П; 11 – реакційна трубка; 12 – газометр;  
 13 – плунжер для підтримки постійного тиску в системі; 14 – газоаналізатор типу ГХП-2;  
 15 – посудина для стікаючої води; 16 – термопара ТПП-П; 17 – амперметр;  
 18 – самописний регулюючий прилад; 19 – трансформатор РНО-250-5

Від проби 0–13 мм відбирають 2 кг і відсівають від неї фракцію 3–4 мм. Залишок на ситі (4 мм) додрібнюється до проходження через це сито. Отримана проба 3–4 мм висушується. Для випробування береться наважка  $10 \pm 0,02$  г. Наважку поміщають в реакційну трубку (рис. 2.26). Спай платино-платинородієвої термопари при цьому повинен бути занурений на 2 см в наважку (пробу). Термопара, встановлена в стінці печі, приєднана до потенціометра для забезпечення постійності температури в реакційній трубці. Шляхом зміни рівня води в плунжері створюється перепад рівнів в манометрі, що відповідає різниці між прийнятим тиском (101–102 кПа) і атмосферним тиском під час досліду. Вся установка повинна бути перевірена на герметичність. Через систему пропускають  $\text{CO}_2$  протягом 20 хв. при швидкості 5–6  $\text{см}^3/\text{с}$  для витіснення повітря.

Випробування проводиться при швидкості  $\text{CO}_2$  3  $\text{см}^3/\text{с}$  і температурі всередині наважки коксу –  $1000 \pm 5^\circ\text{C}$ . Протягом 15 хв. продукти реакції збираються в газометрі; потім визначають вміст в цих продуктах  $\text{CO}_2$  за допомогою звичайного або автоматичного газоаналізатора, наприклад ГХП-2, з бюреткою за ГОСТ 7018–75.

Проводять два-три паралельні визначення складу продуктів реакції.

Для оцінки реакційної здатності слід врахувати вміст вуглецю в наважці:

$$G = G(100 - A^d) / 100(C^{\text{daf}} / 100),$$

де  $G = 10$  г – наважка;  $C^{\text{daf}} = 98\%$ .

Константа швидкості реакції [ $\text{у см}^3/(\text{г}\cdot\text{с})$ ]

$$K = vTR / gT_1,$$

де  $v$  – швидкість подачі  $\text{CO}_2$ ,  $\text{см}^3/\text{с}$ ;  $g$  – наважка, г;  $T$ ,  $T_1$  – температура реакції і приміщення, К;  $R = 1 - \ln[1/(1 - r)]$ ,  $r$  – ступінь перетворення  $\text{CO}_2$ ;  $r = \text{CO}/(\text{CO} + \text{CO}_2)$  – середній вміст цих газів за час дослідів %.

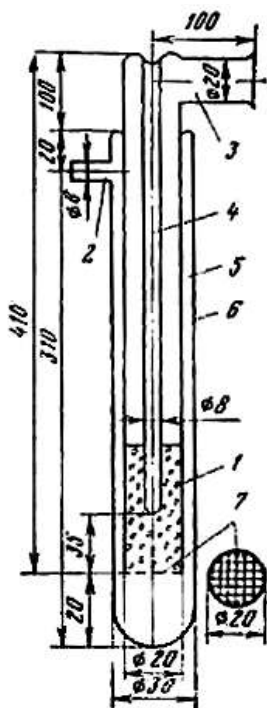


Рис. 2.26. – Реакційна трубка:

1 – наважка коксу; 2, 3 – патрубки для вводу і виведення  $\text{CO}_2$ ; 4, 6 – чохла для термопар; 5 – реакційна трубка; 7 – сітчасте дно

**Приклад.** Якщо в продуктах реакції опинилося 29%  $\text{CO}$ ,  $R = 0,20$ . Значення  $R$  можна визначити за відповідною таблицею, яка приводиться в ГОСТ.

Якщо зольність коксу, як в прикладі, дорівнює 9,5 %, то  $g = 8,87$  г. При швидкості подачі  $3 \text{ см}^3/\text{с}$  і температурі приміщення  $293 \text{ К}$   
 $K_{1000} = 3 \cdot 1273 \cdot 0,20 / 8,87 \cdot 293 = 0,29 \text{ см}^3/(\text{г} \cdot \text{с})$ .

Протягом останніх десятиліть провідними металургійними заводами і виробниками доменного коксу приділяється значна увага його якісним показникам. Висока і стійка якість коксу є однією з вирішальних передумов підвищення ефективності роботи доменної печі. Найважливішими параметрами, що характеризують якість коксу, є параметри CRI (Coke Reactivity Index) і CSR (Coke Strength after Reaction). Спосіб визначення цих параметрів, запропонований японською фірмою «Nippon Steel Corporation», відомий як «Test NSC» і застосовується всіма світовими фірмами.

Кокс виконує в доменній печі цілий ряд функцій, значення яких різне в різних

частинах печі. Кокс відіграє дуже важливу роль в нижній частині доменної печі, в зоні температур  $900-1000^\circ\text{C}$  при одночасній абразії пічних газів. Параметри CRI і CSR мають велике значення для загального управління економікою доменного виробництва. Сумісний тест реакційної здатності коксу і постреакційної міцності показав на підставі порівняльних вимірювань в різних лабораторіях різні результати з деякими відхиленнями, що пояснюється різними методиками приготування проб коксу, методами лабораторних вимірювань, і особливо якістю тестуючої апаратури. У зв'язку з цим для уніфікації режимів тестування введені стандарти ASTM D 5341, ISO 18894, які розроблені відповідно до вимог тесту NSC і уточнюють вимоги до тестуючої апаратури. У цих стандартах вказані основні принципи і режими вимірювань, параметри апаратури, і чітко визначена технологія вимірювань. Вимірювання, виконані на установці, що задовольняє вимогам вищезгаданих стандартів, дозволяють дати об'єктивну і точну оцінку параметрів CRI і CSR.

Розроблена в Польщі установка новітнього покоління типу PR-140/1300 VM знаходиться в одному корпусі, розділеному вертикальною стінкою на дві секції, з вимірювальними регуляторами, газовою системою і панеллю управління, розташованими в одній секції, а також з компактним вертикальним нагрівачем з ізоляцією із кераміч-

них волокон, захищеним алюмінієвою сорочкою, розташованою в другій секції, відкритій знизу. Характерною рисою установки є її невеликі габаритні розміри: ширина – 120 мм, глибина – 800 мм, висота – 900 мм.

Трубний неподільний нагрівач забезпечує постійну температуру з точністю  $\pm 20^\circ\text{C}$  на довжині 380 мм, що дорівнює чотирикратній висоті проби. Багатосекційна нагрівальна спіраль виготовлена з товстого реостатного дроту, що гарантує тривалий термін служби нагрівача. Легка ізоляція з керамічного волокна високої якості забезпечує хорошу термодинаміку печі і невелике споживання електроенергії – близько 4,5 кВА в сталому стані при температурі  $1100^\circ\text{C}$ .

З чотирьох регуляторів температури, пов'язаних з комп'ютером, три працюють за системою master-slave і забезпечують відповідну зону рівномірного розподілу температури в нагрівачі, а четвертий вимірює температуру досліджуваної проби безпосередньо в її середині. Точність регулювання температури складає  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Четвертий регулятор дозволяє здійснювати каскадне регулювання, завдяки чому підтримується постійна температура проби впродовж всього процесу на рівні  $1100^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$  (за винятком термічних перешкод, викликаних включенням  $\text{CO}_2$ , протягом 5 хв.).

У дозаторі газів  $\text{CO}_2$  і  $\text{N}_2$  в процесі вимірювання використовуються регулятори масової витрати з точністю  $\pm 1\%$  (іноді  $\pm 0,5\%$ ).

Сполучення системи регулювання температури і газової системи з комп'ютером виконане за допомогою модулів управління і вимірювання, що працюють в розсіяній структурі. Реактор виготовлений з високоякісної жаротривкої сталі, а його габарити задовольняють вимогам вищезгаданого стандарту ISO. Реактор поміщають зверху в нагрітому нагрівачі. Цю операцію за бажанням клієнта можна виконувати уручну за допомогою ручного важеля або проводити завантаження за допомогою автоматичної системи. Електронні ваги, пов'язані з комп'ютером, автоматично вводять вагу проби у вимірювальну систему. Програмне забезпечення (застосовується звичайний PC-комп'ютер) дозволяє автоматично вести вимірювальний процес, його реєстрацію і архівацію результатів.

Для визначення параметрів CRI холодну реторту з пробю коксу поміщають в піч, нагріту до температури  $1100^\circ\text{C}$ . Реторта нагрівається до температури  $1100^\circ\text{C}$  протягом 20 хв., після чого температура стабілізується на рівні  $1000^\circ\text{C}$ . Проба нагрівається в атмосфері азоту, а потім відбувається автоматичне перемикавання газу на діоксид вуглецю. Реакція коксу з  $\text{CO}_2$  є ендотермічною, тому відбувається сильне охолодження проби (на кілька градусів). Температура змінюється в часі і залежить від властивостей досліджуваного коксу. Для правильної стабілізації температури в пробі застосовується каскадне регулювання, зовнішня петля якого замикається комп'ютером.

Управління температурою здійснюється комп'ютером, пов'язаним з регуляторами печі відповідними інтерфейсами. Час повернення до температури  $1100 \pm 2^\circ\text{C}$  складає 3-5 хв. (допустимий час – до 10 хв.), а потім ця температура підтримується протягом всього часу, що залишився (115 хв.) з точністю  $\pm 0,2^\circ\text{C}$ .

Дозуванням газів також управляє комп'ютер. Виконавчий елемент – масовий регулятор витрати, який регулює витрату з точністю  $\pm 1\%$  і повторюваністю  $\pm 0,2\%$ . Такі добрі експлуатаційні параметри установки дозволяють виконувати повторювані вимірювання з невеликою погрешністю.

Для усунення погрішностей, пов'язаних із зважуванням проб, ваги сполучені з комп'ютером, і маси проб записуються автоматично.

По закінченні вимірювального процесу друкуються протоколи трьох видів. У першому вказані криві зміни температури нагрівача і досліджуваної проби, значення витрат і тривалість етапів для атмосфери  $N_2$  і  $CO_2$ . У другому, головному, протоколі вказані:

– ідентифікаційні дані досліджуваної проби: черговий номер тесту, символ досліджуваної проби, дані клієнта;

– режим виконаного тесту і вага проби: витрата  $CO_2$  (л), загальна тривалість проби (хв.), температура проби під час реакції з  $CO_2$  (градус), вага проби до реакції (г), вага проби після реакції (г), вага проби крупністю >10 мм (г), вага проби крупністю > 0,5 мм (г);

– результати тесту: CRI (%), CSR (%), стираність (%).

## 2.20. Пек кам'яновугільний і пековий кокс

**Пек** – це залишок ректифікації високотемпературної смоли після відбору фракцій, які википають до  $360^\circ C$ . Як правило, отримують так званий середньотемпературний пек, що має температуру розм'якшення  $65-70^\circ C$ . Вихід від смоли складає 55-58%.

Хімічний склад пеків. Пек високотемпературної смоли є найменш вивченою її частиною. За деякими даними, якісно ідентифіковано 160 сполук, які входять до складу пеку, що складає за масою приблизно 5%. Повнішу інформацію про хімічний склад пеку дають дані групового складу, наприклад, вміст трикільчастих (антрацен, фенантрен), чотирикільчастих (пірен, хризен, тетрацен, флуорантен і ін.), п'ятикільчастих (бензопірени, пентацени і ін.) ароматичних вуглеводнів, що більш конденсовані, і гетероциклічних сполук.

За даними мас-спектроскопії були ідентифіковані 34 структурних типи конденсованих ароматичних груп, що склало за масою від пеку А з температурою розм'якшення  $80-85^\circ C$  70,9%, від пеку Б ( $t_p=100-110^\circ C$ ) – 71,4% і від пеку С ( $t_p=140-150^\circ C$ ) – 58,0% (табл. 2.31).

Дослідження вузьких фракцій пеку А, отриманих розділенням його обробкою полярними і неполярними розчинниками, із застосуванням високоточних мас-спектрометрів, дозволило виявити в пеках 239 сполук, що кореспондують як мінімум 108 молекулярним структурам (типам) і їх алкілпохідним. До них належать 15 структурних вуглеводневих типів від аценафтєну до бензокороненів, 13 типів – з одним атомом кисню (від фенілфурану до гідрооксикороненів), 8 типів з двома атомами кисню (від фенілбензохінону до нафтоантрахінону), 11 типів, що містять один атом азоту в молекулі (від метилізохінолу до структури, що відповідає азобензоперилєну).

У складі пеку С присутні типи сполук з двома атомами азоту в молекулі, що відповідають структурі диметилазаїндола і азабензо- (d, e, f) карбазолу і інших азакарбазолів; 10 типів з одним атомом сірки, 8 типів з одним атомом кисню і одним атомом азоту в одній молекулі і 3 типи з двома атомами кисню і азоту в молекулі. Дослідники констатують, що більшість з неідентифікованих компонентів кам'яновугільного пеку представлена більш високомолекулярними гомологами відомих компонентів.

Таблиця 2.31 - Хімічний склад пеку високотемпературної смоли з різною температурою розм'якшення, %

Структурний тип компонентів пеку	Загальна формула $C_nH_{2n-x}$		Мас-спектроскопія			Газова хроматографія, 80°C
	n	x	A, 80-85°C	B, 100-110°C	C, 140-150°C	
Структурний тип, включаючи алкілпохідні						
інден	9	10	0,3	-	-	-
нафталін	10	12	0,1	0,2	0,2	0,4
аценафтен, дифеніл	12	14	1,8	0,7	0,4	0,8
аценафтилен, флуорен	12	16	1,3	0,5	0,8	2,2
антрацен, фенантрен	14	18	7,5	2,8	1,1	4,5
метиленфенантрени, феніл-нафталіни	15	20	6,1	5,0	2,9	-
4-кільчаста ароматика (ангулярна)	16	22	10,2	9,5	4,0	8,4
4-кільчаста ароматика (лінійна)	18	24	6,7	8,5	5,6	4,4
метиленхризени, фенілантрацени, бензофлуорантени	18	26	4,1	5,3	4,7	7,2
5-кільчаста ароматика (ангулярна)	20	28	8,1	11,9	10,6	7,1
5-кільчаста ароматика (лінійна), метиленперилени	21	30	3,5	4,5	4,8	4,4
6-кільчаста ароматика (бензперилени)	22	32	3,9	5,6	6,0	-
6-кільчаста ароматика (ангулярна)	24	34	2,6	3,0	4,0	3,9
6-кільчаста ароматика (лінійна)	26	36	0,5	0,7	0,9	-
7-кільчаста ароматика (коронен)	24	36	0,5	0,4	0,5	0,4
7-кільчаста ароматика (цибешперилени)	26	38	0,8	0,4	0,9	
кисневмісні (кисневі сполуки)			2,3	4,8	3,6	-
сірчисті сполуки	-	-	2,7			
азотисті сполуки	-	-	7,7	7,5	6,8	-
залишок	-	-	29,1	28,6	42,0	52,2

Примітка: А, В, С - зразки пеку

Фізико-хімічні властивості пеків характеризують:

- 1) група технічних показників: температура розм'якшення, вихід летких, густина, зольність, груповий склад;
- 2) група хімічних показників: елементний склад, атомне відношення вуглецю до водню і ін.

Пеки коксохімічних підприємств, що працюють на шихтах, які відрізняються за марочним складом і якісними показниками, маючи близьку температуру розм'якшення (68-74°C за методом "кільце – стержень" (К.С)), помітно відрізняються за груповим і елементним складом, атомним відношенням вуглецю до водню і ступенем ароматичності (табл. 2.32).

Привертає увагу відсутність кореляції між температурою розм'якшення пеків, виходом летких речовин і густиною, що коливаються в межах 40-135°C, 56,67-67,54% і 1,318-1,291 г/см<sup>3</sup> відповідно. Відсутня кореляція цих показників і з вмістом вуглецю (92,61-91-22%). Для сірки і азоту в пеках спостерігається чітка відповідність їх вмісту у вугільних шихтах. Пеки заводів України містять сірки в 1,3-1,8 разів більше, а азоту в 1,7-2,1 разів менше, ніж пеки заводів східних районів Росії.

Температура розм'якшення пеку – найважливіша характеристика його якості. За цим показником розрізняють три типи пеків: низькотемпературний, іноді званий м'яким пеком ( $t_p=40-60^\circ\text{C}$ ); середньотемпературний ( $t_p=60-75^\circ\text{C}$ ); високотемпературний ( $t_p=135^\circ\text{C}$ ).

**Методи визначення температури розм'якшення.** Відомі три методи: "кільце – куля" (К.К.), який застосовують в нафтовій промисловості, а за кордоном і в коксохімічній; "кільце – стрижень" (К.С.) і "Кремер і Сарнов" (К.С). Останній широко застосовувався у минулому, а сьогодні частіше застосовується в дослідницькій практиці. У цьому методі використовується ртуть. Були розроблені методи, що виключають її застосування.

Співвідношення між температурами розм'якшення, одержаними різними методами, виражається емпіричними формулами:

$$t_p^{KK}=1,035t_p^{KS}+9,6, \text{ }^\circ\text{C},$$

де  $t_p^{KK}$  – температура розм'якшення, визначена за методом "кільце – куля";

$t_p^{KS}$  – температура розм'якшення пеку, визначена за методом Кремера і Сарнова;

$$t_p^{KC}=0,9t_p^{KK}-3, \text{ }^\circ\text{C},$$

де  $t_p^{KK}$  – температура розм'якшення за методом «кільце-куля»;

$t_p^{KC}$  – температура розм'якшення за методом "кільце – стержень".

Це співвідношення справедливе при швидкості нагрівання пеку 5 град/хв. Швидкість нагрівання пеку суттєво впливає на результат, наприклад, співвідношення між температурами розм'якшення, визначеними при швидкості нагрівання 1 град/хв. і 5 град/хв., виражається емпіричною формулою:

$$t_{p1}^{KK}=0,9t_{p5}^{KK}+4, \text{ }^\circ\text{C},$$

де  $t_{p1}^{KK}$  – температура розм'якшення пеку за методом "кільце – куля" при швидкості нагрівання ванни 1 град/хв.;

$t_{p5}^{KK}$  – те ж саме при швидкості нагрівання 5 град/хв.

Наближені значення температур розм'якшення пеків, визначені при швидкості нагрівання ванни 5 град/хв.:

$$t_p^{KK}>t_p^{KC} \text{ на } 12-16^\circ\text{C};$$

$$t_p^{KS}<t_p^{KK} \text{ на } 6-10^\circ\text{C}.$$

Вихід летких дає уявлення про те, яка кількість твердого залишку (коксу) утворюється в процесі коксування при використанні пеку в анодній масі, як зв'язувальної речовини і тому подібне.

Таблиця 2.32 – Фізико-хімічні властивості деяких промислових пеків

Параметр	Назва пеків						
	череповецький	макіївський	дніпродзержинський	магнітогорський	нижнятагільський	західносибірський	
Температура розм'якшення, °С	69,9	70,0	69,0	70,0	68,0	74,5	88,0
Вихід летких, %	67,54	61,30	60,10	58,02	56,67	57,38	55,30
Густина, г/см <sup>3</sup>	1,291	1,308	1,299	1,297	1,318	1,311	1,318
Зольність, %	0,18	0,16	0,10	0,17	0,12	0,24	0,25
γ- фракція	39,39	33,40	36,70	36,03	35,60	30,20	27,00
β-фракція	41,61	40,86	37,48	36,43	34,80	43,48	42,44
α-фракція	19,00	25,74	25,73	27,54	29,60	26,32	30,56
α <sub>1</sub> -фракція	3,60	3,70	2,92	6,46	10,60	5,20	4,70
C	91,22	92,22	91,91	91,12	92,61	90,99	91,01
H	4,85	4,47	4,52	4,41	4,44	4,56	4,51
N	1,73	0,75	0,97	1,45	2,07	1,67	1,65
S	0,72	1,36	1,02	0,58	0,26	0,98	0,72
O	1,30	1,04	1,48	2,27	0,50	1,56	1,86
Атомне відношення C/H	1,57	1,72	1,69	1,72	1,74	1,66	1,68
Д750/Д2930*	8,2	9,7	6,2	7,3	5,0	9,2	13,0
Д3050/Д2930**	3,0	3,2	2,5	2,8	1,5	3,4	4,5

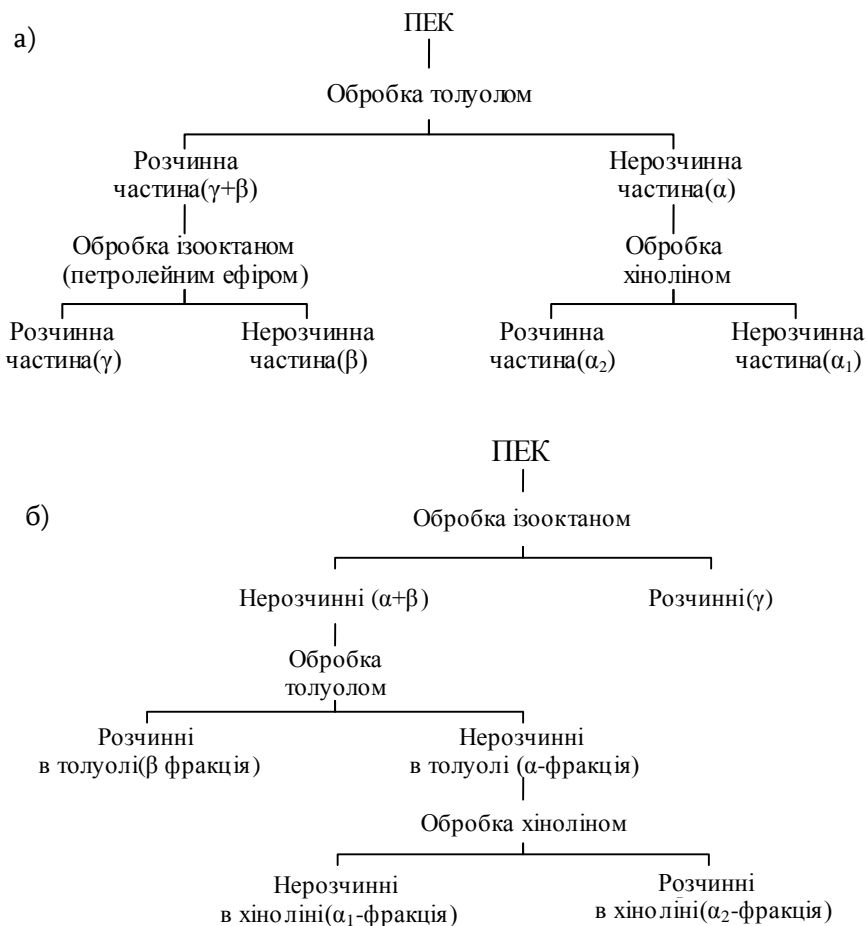
\* відношення оптичної щільності позаплощинних деформаційних коливань С<sub>Нар</sub> і асиметричних валентних коливань СН<sub>2</sub>;

\*\* відношення оптичної щільності валентних коливань СН<sub>ар</sub> і асиметричних валентних коливань СН<sub>2</sub>.

Груповий склад характеризує вміст в пеках розчинних або нерозчинних в розчинниках фракцій (γ, β, α, α<sub>1</sub>). На рис. 2.27 а,б наведені схеми розділення пеків на фракції. Кожна з цих фракцій впливає на ті або інші властивості сировини або готової продукції, в яких як один з похідних матеріалів застосовується пек. Так, наприклад, при оцінці впливу на експлуатаційні властивості випалених пекококсових композицій кожній з вказаних фракцій надається певне значення: γ-фракція (найбільш низькомолекулярна частина пеку) забезпечує пластифікуючі властивості, що створює сприятливі умови при перемішуванні анодної маси, сприяючи її гомогенізації; β-фракція характеризується добрими адгезійними властивостями. Загалом γ- і β-фракції визначають пластифікуючі і спікливі властивості пеку. Із вмістом α- і α<sub>1</sub>-фракцій пов'язані вихід коксу і його фізико-механічні властивості.

Мінеральні компоненти знижують якість пеку, особливо при використанні його в електродній промисловості. При коксуванні вони переходять в пековий кокс. Їх вміст в пеках цілком залежить від технології підготовки смоли до переробки, перш за

все від видалення фусів і зневоднення. Зольність пеків з температурою розм'якшення 68,0-74,5°C на ряді заводів складає 0,12-0,24%.



**Рис. 2.27. – Схеми розділення пеку на фракції по двох методах:**  
*а – обробка толуолом; б – обробка ізookтаном*

Кам'яновугільні пеки знаходять широке застосування в різних галузях. Найбільша його кількість споживається електродною промисловістю і для отримання пекового коксу (до 90%), при дорожньому будівництві, в будівельній справі, при виробництві вуглебрикетів.

До пеку залежно від галузі споживання висуваються певні вимоги, що особливо жорсткі й суворо регламентовані при використанні пеку в електродній промисловості (ГОСТ 10200-73).

При фракціонуванні смоли в звичайних умовах неможливо отримувати пек із заданими властивостями в широкому діапазоні, тому розробляються нові технології переробки смоли.

Особливе місце займає використання пеку для виробництва вуглецевих волокон. При цьому необхідна спеціальна обробка пеку, наприклад, різними екстрагентами.

Розробляються різні варіанти способів отримання електродного пеку з метою підвищення температури розм'якшення, з високим вмістом хінолін-розчинних речовин



( $\alpha_2$ -фракція) і вищим виходом пеку, ніж при переробці смоли в звичайних умовах. Ця мета досягається при переробці смоли під тиском власної пари або інертного газу і при залученні до процесу пекоутворення фракцій переробки смоли. Так, наприклад, нагріта в трубчастій печі смола з другою антраценовою фракцією або без неї витримується в реакторі при температурі 400-430°C і тиску 2-5 МПа протягом 1 години і більше, після чого піддається фракціонуванню.

Середньотемпературний пек (СТП) перед коксуванням перетворюють на високотемпературний ( $t_p=150^\circ\text{C}$ ) в кубах-реакторах шляхом термоокиснювальної обробки, потім в рідкому стані завантажують в піч і коксують протягом 17-20 годин.

Пекококсівий цех складається з відділення пекопідготовки, блоків коксових печей і відділення охолодження газу та конденсації смоли.

Відомо кілька методів отримання високотемпературного пеку, що принципово відрізняються один від одного:

- 1) хімічні (застосування реагентів, які прискорюють процеси конденсації ароматичних сполук);
- 2) фізичні, наприклад, термічна обробка при звичайному або підвищеному тиску;
- 3) термоокиснювальний.

В Україні термоокиснювальний метод є основним методом отримання високотемпературного пеку. У відділенні пекопідготовки проводиться окиснення середньотемпературного пеку ( $t_p = 70^\circ\text{C}$ ), пекової смоли і важких дистилатів до високотемпературного пеку ( $t_p = 150^\circ\text{C}$ ) повітрям в кубах-реакторах, кількість яких, а також порядок підключення (послідовне, паралельно-послідовне) різні на різних заводах і залежать від продуктивності цеху, фізико-хімічних властивостей і складу початкової сировини.

Відомо кілька схем отримання високотемпературного пеку:

- 1) роздільна обробка пеку і пекової смоли до високотемпературного пеку;
- 2) обробка пекової смоли повітрям до середньотемпературного пеку з подальшою обробкою разом з початковим пеком;
- 3) спільна обробка повітрям середньотемпературного пеку, пекової смоли і важких дистилатів.

Встановлено наступне співвідношення компонентів сировини, %: середньотемпературний пек 70-75; пекова смола 20-25; важкі пекові дистилати 5-10. У газі, що виходить з кубів-реакторів, вміст кисню не повинен перевищувати 3%.

Режим роботи кубів-реакторів є типовим для більшості установок: питома витрата повітря на 1 т середньотемпературного пеку (СТП) складає 80-100 м<sup>3</sup>; температура СТП, що надходить в перший куб-реактор, 280-300°C; температура пекової смоли після евапоратора 330-350°C; температура рідкої фази в кубах-реакторах, з'єднаних послідовно, °C: I – 290-310; II – 310-330; III – 350-360; IV – 370-380; V – 380-385.

При окисненні пеку основною реакцією є конденсація окремих його компонентів, що супроводжується виділенням води, при цьому має місце також термоокиснювальна деструкція менш стабільних компонентів. В результаті цих перетворень, а також відгону легких погонів сировини, утворюються пекові дистилати, що умовно поділяються на важкі і легкі. Перші повертаються в цикл переробки пеку, а легкі є високоякісною сировиною для виробництва технічного вуглецю. Хімічний склад їх відображає склад кам'яновугільного пеку.

Коксування високотемпературного пеку здійснюють в печах звичайної конструкції, але меншого розміру, об'єднаних в блоки по 5-7 печей в кожному. Термін служби печей не перевищує 10-12 років. Обігрів ведеться коксовим газом.

Технічна характеристика пекококсних печей: довжина печі, мм: загальна 13 120; корисна 12 340; висота камери загальна 2 985 мм; середня ширина камери 450 мм; конусність камери 50 мм; об'єм камери 17,6 м<sup>3</sup>; разове завантаження 18-20 т; рівень обігріву 981 мм; оборот печей до 20,5 год.

Високотемпературний пек подається до печей відцентровим насосом тупиковим пекопроводом і завантажується за допомогою завантажувального апарата-дозатора поплавцевого типу. Завантаження проводиться одночасно через два отвори, розташовані по обидві сторони газовідвідного люка. Тривалість завантаження 5-7 годин. Закінчення завантаження контролюється рівнеміром.

Для знеграфічування стін і склепіння камери через спеціальні отвори подають пару і повітря.

Технологічна схема і апаратне оформлення відділення конденсації в принципі не відрізняються від технологічної схеми первинного охолодження коксового газу. Газ, що виходить з пекококсних печей, охолоджується в газозбірнику до 90°C надсмольною водою, що знаходиться в замкнутому циклі: газозбірник – газовий сепаратор – механізований прояснювач – проміжний збір води – насос – газозбірник. Газ після охолодження в холодильнику безпосередньої дії і проходження промивача (очищення від смоли) подається в газопровід коксового газу перед первинними холодильниками. Частина важких дистилатів використовується для промивки газопроводу і газозбірників.

Основний продукт коксування пеку – кокс. Питома витрата середньотемпературного пеку з урахуванням пекової смоли і важких дистилатів складає 1,262-1,307 тонн на тонну коксу. Пековий кокс повинен мати певні фізико-хімічні властивості. В процесі коксування високотемпературного пеку відбувається істотна зміна елементного складу, збільшується дійсна густина і знижується питомий електроопір. Пековий кокс знаходить застосування в основному у виробництві вуглеграфітових матеріалів і анодної маси.

#### **Властивості пекового коксу.**

Вихід газу з 1 т високотемпературного пеку 270-290 м<sup>3</sup>. Його склад % : H<sub>2</sub> 78,2-80,6; CH<sub>4</sub> 10,7-12,3; CO 3,0-3,4; CO<sub>2</sub> 0,3-1,7; C<sub>m</sub>H<sub>n</sub> 3,0-3,4; N 2,6-4,9; O<sub>2</sub> 0,4-1,1. Густина 0,260-0,290 кг/м<sup>3</sup>. Нижча теплота згорання 12,94 МДж/м<sup>3</sup>. Сирий газ містить, г/м<sup>3</sup>: NH<sub>3</sub> 2,3; бензол 13; нафталін 23. Середній склад аміачної води після холодильника, г/л: загальний аміак 0,3-1,1; леткий – 0,3-0,6; зв'язаний – 0-0,5. Пекококсний газ приєднують до коксового газу.

Вихід пекової смоли 22,0-27,0%. Її хімічний склад відображає хімічний склад пеку. Вона повертається в цикл коксування високотемпературного пеку.

*Установка для прожарення і сухого гасіння пекового коксу (УСППК).* Нафтовий і пековий кокс, як правило, потребує прожарення. Прожарення – одна з основних технологічних стадій виробничого циклу, оскільки істотно впливає на формування якісних показників і експлуатаційних властивостей готової продукції. Кокс прожарюють в спеціальних печах різних конструкцій.

Інститутом Діпрококс спроектована і успішно експлуатується на Череповецькому металургійному комбінаті УСГПК. Установа складається з двох паралельно працюючих блоків. До складу кожного входять камера прожарення і сухого гасіння пекового коксу, регенератор, розділений глухою перегородкою на дві частини, і пилоосаджувальний бункер. У окремій будівлі розташовані котлоагрегати, пиловловлюючі циклони для доочистки інертного газу перед скиданням зайвого газу в атмосферу, димососи і інше устаткування.

Прожарення пекового коксу здійснюється при температурі 1 250-1 300°C за рахунок тепла згоряння летких речовин, що виділяються з коксу, і коксового газу над шаром коксу верхньої частини камери УСГПК. Продукти згоряння з температурою близько 1 300°C із зони прожарення по чотирьох каналах в кладці відводяться в кільцевий канал, де змішуються з газами гасіння, і далі надходять у котлоагрегат. Кокс, вивантажуваний з камери гасіння, має температуру 200-250°C.

УСГПК виключає необхідність прожарення коксу на електродних заводах. Після прожарення дійсна густина пекового коксу підвищується до 2,06 г/см<sup>3</sup> і знижується його питомий електроопір.

Перспективним методом отримання пекового коксу є метод сповільненого коксування, що широко застосовується в нафтопереробній промисловості для виробництва нафтового коксу.

## 21. Окиснення вугілля

Серед процесів переробки вугілля важливе місце займає окиснювальна деструкція, як з метою вироблення енергії (спалення, газифікація), так і для виробництва хімічних продуктів (синтез-газ, бензолкарбонові кислоти і ін.). Окиснення вугілля при видобуванні, транспортуванні і зберіганні приводить до його самозаймання або втрати технологічних властивостей. Механізм окиснювальних перетворень вугілля в різних процесах має спільні риси.

Схильність вугілля до самозаймання (СЗ) є його внутрішньою властивістю, зумовленою початковим матеріалом, умовами його перетворення і характеризує його здатність взаємодіяти з киснем.

Запропоновано велику кількість методів визначення схильності вугілля до самозаймання, оснований на визначенні швидкості взаємодії вугілля з киснем, зміні його фізичних властивостей при окисненні, петрографічному складі і структурі вугілля. Розроблені різні методи визначення пожежотвірних параметрів великих мас вугілля, включаючи показник схильності до самозаймання, як один з параметрів, що характеризують імовірність самозаймання.

Запропоновані системи рівнянь, що описують тепловий баланс, конвективний притік кисню і масоперенос, які враховують основні процеси у вугіллі під час окиснення. Питання про вплив генетичних і геохімічних чинників на СЗ вугілля досліджене недостатньо, в зв'язку з чим існують протилежні думки з цього приводу.

З всіх видів вугілля найбільш поширені і вивчені гуміти. Більшість досліджень низькотемпературного окиснення і самозаймання вугілля проведена на гумітах різного ступеня метаморфізму. В Донбасі також найбільш вивчені гуміти, що складають осно-

вну масу вугілля басейну і найбільш схильні до самозаймання.

Сапропеліти завдяки великій щільності структури практично не взаємодіють з киснем при низьких температурах. Значна щільність ліптобіолітів утруднює проникнення кисню всередину шматків, що сповільнює протікання окиснювальних процесів, тобто ліптобіоліти за окиснюваністю схожі з сапропелітами.

Про роль різних петрографічних інгредієнтів в процесі низькотемпературного окиснення і самозаймання немає єдиної думки. Відмінність молекулярної структури мікрокомпонентів вугілля обумовлює різну міру їх активності при взаємодії з киснем. Включення інертиніту збільшує хімічну активність вугілля, оскільки висока пористість зумовлює проникнення кисню всередину вугільної речовини до більш реакційно-здатної поверхні вітриніту. Зі збільшенням вмісту у вугіллі фюзенізованої речовини і зменшенням геліфікованої схильність вугілля до самозаймання меншає. Легше окиснюється вугілля з підвищеним вмістом вітриніту і семивітриніту. У кам'яному вугіллі великі включення інертиніту сприяють створенню додаткової реагуючої поверхні за рахунок збільшення пористості і розвитку мікротріщин у вітриніті. У бурому вугіллі вітриніт має власну, сильно розвинену мережу мікротріщин, і інертиніт не впливає на його окиснення.

Мінеральна частина не є інертно баластною, а впливає істотним чином на окиснювальні процеси, в залежності від складу інгібує або каталізує їх.

Аналіз ендегенних пожеж в шахтах Донбасу показав, що схильним до СЗ є в основному вугілля відновленого типу, тобто вугілля з підвищеним вмістом сірки. Схильне до СЗ маловідновлене вугілля в більшості випадків містило понад 1,1% сірки.

Максимальну схильність до самозаймання має вугілля, відповідне стадіям вуглефікації, на яких спостерігалися корінні зміни структури вугільної речовини за рахунок стрибкоподібного виділення летких продуктів. Це непрямо підтверджує радикальний механізм низькотемпературного окиснення вугілля, оскільки при виділенні летких продуктів частина вільних зв'язків замінювалася за рахунок приєднання зайвих атомів водню або утворення місточкових кисневих зв'язків, а інша частина могла утворити вільні радикали різної стабільності. Хоч не всі тверді горючі копалини схильні до самозаймання, однак, всі без виключення змінюють при окисненні фізичні і хімічні властивості.

Меншає міцність вугілля і змінюється його гранулометричний склад: знижується вміст великих зерен, які внаслідок розтріскування розсипаються на дрібний. Змінюється поверхня шматків вугілля, меншає міра блиску вітриніту, з'являються бурі, жовті, білі нальоти, зумовлені відкладенням сульфатів за рахунок окиснення піриту і гідроксидів заліза, карбонатів і ін. Спочатку збільшується (до 8%) за рахунок приєднання кисню і поглинання води, а потім меншає маса вугілля.

Різно зростає пористість вугілля за рахунок збільшення об'єму макропор. Змінюється також елементний склад органічної маси, причому вміст вуглецю і водню меншає, а кисню зростає. Ці зміни особливо помітні при окисненні вугілля в умовах підвищених температур.

Знижується вихід і змінюється елементний склад летких продуктів, що утворюються при напівкоксуванні вугілля. У летких продуктах збільшується частка кисню і меншає вміст вуглецю і водню.

Значно зростає вміст у вугіллі карбоксильних, альдегідних, кетонних і хіноїдних карбоксильних груп, фенольних і спиртових гідроксильних груп, метоксильних і складноефірних угруповань. Зміна елементного складу і хімічної будови вугілля внаслідок окиснення впливає на вихід летких речовин і теплоту згоряння, яка особливо помітно знижується при окисненні малометаморфізованого вугілля. Вихід летких речовин при окисненні спочатку, як правило, збільшується, а потім меншає, причому для високометаморфізованого вугілля зростання виходу летких речовин більш значне. По мірі збільшення глибини окиснення в складі летких речовин меншає вміст водню, метану, етану і зростає кількість CO і CO<sub>2</sub>.

Характерною ознакою окиснення вугілля є помітне підвищення вмісту гігроскопічної вологи. Внаслідок збільшення кількості кисеньвмісних груп на поверхні вугільних частинок вона стає гідрофільною, що різко знижує флотованість вугілля.

При окисненні кам'яного спікливого вугілля знижується його спікливість, що приводить до погіршення якості коксу. Внаслідок зміни хімічної будови органічної маси вугілля при окисненні спостерігається зниження виходу смоли напівкоксування, збільшення вмісту кисеньвмісних сполук у смолі і первинному газі, зростання виходу підсмольної води. При високотемпературному коксуванні окисненого вугілля помітно знижується вихід кам'яновугільної смоли і сирого бензолу, підвищується вихід пірогенетичної вологи і меншає теплота згоряння коксового газу внаслідок збільшення в ньому кисеньвмісних компонентів.

Окиснення і вивітрювання кам'яного вугілля приводить до появи у нього здатності до взаємодії зі слабкими розчинами лугів, тобто за властивостями воно наближається до бурого вугілля, хоч продукти, які отримують при цьому, не можна назвати гуміновими кислотами, оскільки при вуглефікації бурого вугілля гумінові кислоти зазнають незворотних змін і утворюють в кам'яному вугіллі речовини, нейтральні щодо слабких лужних розчинів.

Індивідуальні бензолкарбонові кислоти (БКК) займають помітне місце в номенклатурі товарної продукції хімічної промисловості. Суміші БКК являють значно менший інтерес для використання в хімічних виробництвах, однак і вони можуть знайти досить широке застосування при отриманні пластифікаторів, термореактивних смол, клеїв, добавок до мастильних масел, деемульгаторів, захисних плівок, реагентів для фарбування тканин і ін.

Для отримання індивідуальних БКК найбільш широко застосовують парофазне і рідиннофазне окиснення відповідних вуглеводнів. У промисловості в значних масштабах методом парофазного окиснення на окиснованадієвих каталізаторах отримують тільки фталевий ангідрид і піромелітовий діангідрид (ПМДА), відповідно з нафталіну і дуролу. Вироблення ПМДА стримується дефіцитом сировини. При використанні різних вуглеводневих фракцій утворюються і суміші кислот, які важко розділити. Аналогічні суміші отримують при окисненні викопного вугілля, що є найбільш дешевою і доступною сировиною. Можливості промислового виробництва БКК останнім часом приділяється велика увага. Отримання БКК шляхом окиснення вугілля повітрям у водно-лужному середовищі перевірене в США на пілотній установці, в Японії створена установка по переробці вугілля продуктивністю 10 т на добу, дослідно-промислова установка створена також в Польщі, є проекти пілотних і дослідно-промислових уста-

новок в країнах СНД.

Незважаючи на велику кількість виконаних досліджень, промислове виробництво БКК з вугілля не освоєне з таких основних причин:

- складність апаратури і технології при окисненні молекулярним киснем у водно-лужному середовищі під тиском;
- відсутність прийнятної для промислових умов технології окислення азотною кислотою і іншими ефективними окислювачами;
- відсутність раціональної технології отримання індивідуальних кислот, їх сирих фракцій і сумішей;
- малий досвід впровадження вуглехімічних технологій.

Метод окиснювальної деструкції широко використовується для пізнання структурних особливостей різних твердих горючих копалин. Глибоке окиснення і окислення вугілля можна провести різними речовинами: киснем, озоном, перманганатом калію, азотною кислотою, перекисом водню, хлором, гіпохлоритом, оксидом азоту і ін. Внаслідок глибокого окиснення вугілля утворюється вода, оксид і діоксид вуглецю і інші гази, а також складна суміш органічних кислот.

Окислення вугілля азотною кислотою при нагріванні приводить до утворення CO і CO<sub>2</sub>, розчинних в азотній кислоті сполук, що являють собою суміші аліфатичних моно – і дикарбонових кислот, бензолкарбонових кислот, а також високомолекулярних ароматичних кислот. Встановлено, що із збільшенням ступеня вуглефікації гумітів вихід ароматичних полікарбонових кислот підвищується із 10% для торфів до 80% для антрацитів. При цьому вихід газоподібних оксидів і аліфатичних кислот відповідно меншає. При окисненні гумусового бурого вугілля також отримують бензолкарбонові кислоти, однак їх вихід не перевищує 15 – 20%, а в складі продуктів окиснення переважають CO<sub>2</sub>, щавелева і водорозчинні аліфатичні кислоти.

Вміст в складі продуктів окиснення бензолкарбонових і інших ароматичних кислот вважається прямим доказом наявності в структурі гумітів ароматичних фрагментів. При наявності конденсованих ароматичних структур в гумітах відбувається утворення мелітової (бензолгексакарбонової) кислоти.

При окисненні ліптобіолітів Ткібульського і Липовецького родовищ киснем повітря в лужному середовищі при температурі 230-270°C і тиску 10 МПа отримано до 17% щавелевої кислоти і до 46% полікарбонових кислот, в яких до 68% бензолкарбонових кислот і 10% аліфатичних дикарбонових кислот. Це вказує на те, що в структурі смоляних тілець в значній кількості присутні фрагменти ароматичного характеру.

У складі продуктів окиснення сапропелю і сапропелітів присутні тільки аліфатичні моно – і дикарбонові кислоти. Це підтверджує, що в структурі сапропелевого вугілля практично відсутні ароматичні фрагменти.

У продуктах окиснення керогену прибалтійських горючих сланців також не знайдено ароматичних кислот. У той же час в продуктах окиснення концентрату керогену кашпирського сланцю (Поволжя) знайдена невелика кількість бензолкарбонових кислот, що пояснюється присутністю домішок гумусового матеріалу у волзьких сланцях, що утворилися в юрський період. Ці дані дозволили зробити висновок про те, що ароматичні структури в керогені або відсутні, або є в невеликій кількості.

Отримані на основі результатів окиснення вугілля дані про наявність в них різ-

них структурних фрагментів сьогодні підтверджені іншими хімічними, фізичними і фізико-хімічними методами.

## 22. Спалення горючих копалин

Горючі копалини, що спалюються для виробництва тепла, називають паливом. У промисловості використовують тверде, рідке і газоподібне паливо.

Паливо повинно відповідати наступним вимогам:

- низька вартість видобування;
- низька вартість транспортування;
- зручність застосування;
- можливість використання з високим коефіцієнтом корисної дії (ККД);
- малий вміст шкідливих домішок.

Тверді і рідкі горючі копалини складаються, в основному, з вуглецю, водню, кисню, сірки, азоту, мінеральних компонентів і вологи. Газоподібне паливо характеризується складом і кількістю газів, що входять в нього (метан, етан, пропан, бутан, оксид вуглецю, водень, бензол, сірководень та ін.).

Паливо характеризується кількома основними теплотехнічними показниками, головним з яких є теплота згоряння.

Процес горіння палива полягає в повному або неповному окисненні його вуглецю, водню і сірки з виділенням певної кількості тепла. Кількість тепла, що виділяється при повному згорянні 1 кг або 1 м<sup>3</sup> палива, називають теплотою його згоряння. Кількість теплоти вимірюється в теплових одиницях – калоріях. 1 кал відповідає кількості теплоти, необхідної для нагрівання 1 г дистильованої води від 19,5 до 20,5°C при 760 мм рт. ст. Оскільки теплота є видом енергії, здатної виконувати роботу, то вона в системі СІ виражається спільною для всіх видів енергії одиницею – Джоулем (Дж), який рівний добутку сили 1 Н на шляху 1 м. 1 кал=4,1868 Дж≈4,19 Дж.

**Вища теплота згоряння** – кількість тепла, що виділяється при повному згорянні 1 кг або 1 м<sup>3</sup> робочого палива за умови, що водень, який міститься в ньому, згоряє з утворенням води.

**Нижча теплота згоряння** – кількість тепла, що виділяється 1 кг або 1 м<sup>3</sup> робочого палива, з урахуванням згоряння водню у водяну пару і випаровування вологи палива.

Нижча теплота згоряння відрізняється від вищої на кількість тепла, що затрачується на випаровування вологи, що міститься в паливі і утворюванні при згорянні водню:

$$Q_B^P - Q_H^P = 6 W^P + 9H^P \quad \text{ккал/кг} = 25 W^P + 9H^P \quad \text{кДж/кг},$$

де  $W^P$  і  $H^P$  дані в % за вагою.

Нижчу теплоту згоряння використовують для підрахунку потреби в паливі і його вартості, при складанні теплових балансів і визначенні ККД установок, що використовують паливо. Для порівняння різних видів палива і підрахунку потреби в паливі введено поняття про умовне паливо та нафтовий еквівалент. Умовне паливо характеризується нижчою теплотою згоряння, рівною 7 000 ккал/кг або 29,33 МДж/кг, нафтовий еквівалент – 10 000 ккал/кг або 41,90 МДж/кг.

Визначення теплоти згоряння палива засноване на спаленні його наважки в ки-





$$t_{\max} = \frac{Q_H^P}{V_z \cdot c'_{\max}} = \frac{I_z}{c'_{\max}}, \text{ } ^\circ \text{C}$$

де  $c'_{\max}$  – об'ємна теплоємність продуктів згоряння палива в інтервалі температур від 0 до  $t_{\max}$ , кДж/м<sup>3</sup>.

Жаропродуктивність палива визначає ефективність його застосування у високотемпературних процесах. Розрізняють жаропродуктивність палива, підраховану:

- а) без урахування вмісту води в повітрі і нагрівання золи палива –  $t_{\max}$ ;
- б) з урахуванням вмісту в повітрі 1% води –  $t'_{\max}$ ;
- в) з урахуванням вмісту в повітрі 1% води, а також розплавлення і нагріву мінеральних речовин в паливі до температури його горіння –  $t''_{\max}$ .

Відмінність між величиною  $t'_{\max}$  і  $t_{\max}$  складає близько 30 °С.  $t''_{\max}$  використовують при підрахунку температури горіння сланців і високозольного вугілля.

У залежності від величини  $t_{\max}$  паливо поділяють на дві групи: високої ( $t_{\max} > 2000^\circ\text{C}$ ) і зниженої жаропродуктивності ( $t_{\max} < 2000^\circ\text{C}$ ). До першої групи відносять збагачене паливо з малим вмістом води, рідке паливо і газоподібне паливо з малим вмістом азоту і діоксиду вуглецю, а до другої – тверде паливо з високою вологістю або дуже високою зольністю (горючі сланці) і газоподібне паливо з високим вмістом азоту і діоксиду вуглецю (доменний, повітряний, змішаний генераторний газ, газ підземної газифікації). У високотемпературних процесах використовується паливо першої групи, а в низькотемпературних (парові і водогрійні котли, сушарки) – паливо обох груп.

Співвідношення об'ємів сухих продуктів повного згоряння в теоретично необхідній кількості повітря і вологих продуктів (що містять водяну пару), що утворюється внаслідок згоряння водню і випаровування води, позначають буквою В. Величину В використовують в підрахунках тепла продуктів згоряння і втрат тепла з витікаючими газами. Значення В меншає із збільшенням вмісту в паливі водню і води (таблиця 2.31). Теплоту згоряння палива можна визначити калориметричним методом або приблизно за емпіричними формулами. Вищу і нижчу теплоту згоряння можна визначити за формулами Д.І.Менделєєва:

$$Q_B^P = 339 \cdot C^P + 1256 \cdot H^P - 109 \cdot O^P - S^P, \text{ кДж/кг,}$$

$$Q_H^P = 339 \cdot C^P + 1256 \cdot H^P - 109 \cdot O^P - S^P - 25 \cdot W^P + 9H^P, \text{ кДж/кг,}$$

де  $C^P$ ,  $H^P$ ,  $O^P$ ,  $S^P$ ,  $W^P$  – вміст в паливі вуглецю, водню, кисню, горючої сірки і води, % за масою; 339 – теплота згоряння 1% вуглецю, кДж/кг; 1256 – теплота згоряння 1% водню, що міститься в твердому і рідкому паливі, водяна пара, кДж/кг; 109 – теплота згоряння 1% горючої сірки, кДж/кг; 109 – зниження теплоти згоряння палива внаслідок вмісту в ньому 1% кисню, кДж/кг; 25 – зниження теплоти згоряння палива внаслідок витрати тепла на випаровування 1% води, що міститься в паливі ( $W^P$ ) або тієї, що утворюється при згорянні водню ( $9H^P$ ), кДж/кг.

$$Q_H^P = 338 \cdot C^P + 1444 \cdot H^P - O^P + 105 \cdot S^P, \text{ кДж/кг.}$$

Таблиця 2.33 – Найважливіші теплотехнічні характеристики палив

Паливо	$H^{daf}$ , %	$W^p$ , % по масі	$A^p$ , % по масі	$Q_B^p$ , МДж/м <sup>3</sup> (газ), МДж/кг	$Q_H^p$ , МДж/м <sup>3</sup> (газ), МДж/кг	Жаропродуктивність $t_{max}$ , °С	Максимальна ентальпія $I_r$ , кДж/м <sup>3</sup>	$B$
Водень	100	-	-	12,8	11,7	-	-	-
Природний газ	25	-	-	39,8	35,6	2010	4190	0,81
Зріджений газ	18	-	-	100,6	92,2		4190	
Бензин	15	-	-	44,0	44,0	2080	4100	0,86
Гас	14	-	-	43,2	43,2	2090	4060	0,86
Мазут	11	3	-	40,6	40,6	2100	4020	0,83
Дрова	6	40	0,6	10,2	10,2	1610	3350-3770	0,75
Торф грудковий	6	40	7,0	10,7	10,7	1630	3350-3770	0,77
Буре вугілля:								
- челябінське	5,2	17	25,0	15,8	15,8	1970	3850	0,87
- підмосковне	5,0	33	23,0	10,5	10,5	1720	3640	0,80
- олександрійське	6,0	53	14,0	6,9	6,9	1680	3560	0,78
Кам'яне вугілля:								
Довгополумене	5,5	13	20,0	21,5	20,3	2050	3930	0,89
Пісне	4,2	5	15,0	28,3	27,4	2120	3890	0,93
Антрацит	1,8	5	13,0	27,7	27,2	2150	3810	0,95
Вуглець	0	-	-	33,9	33,9			

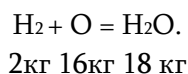
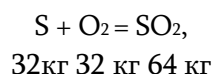
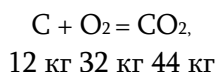
Вищу і нижчу теплоту згоряння газоподібного палива, склад якого виражений у % за об'ємом, підраховують, виходячи з теплоти згоряння горючих компонентів:

$$Q_B^p = 126,4 \cdot CO + 127,7 \cdot H_2 + 398 \cdot CH_4 + 636,4 \cdot C_2H_4 + 699,2 \cdot C_2H_6 + 9923 \cdot C_3H_8 + 1285,3 \cdot C_4H_{10} + 1578,4 \cdot C_5H_{12} + 255,4 \cdot H_2S, \text{ кДж/м}^3,$$

$$O_H^p = 126,4 \cdot CO + 107,6 \cdot H_2 + 398 \cdot CH_4 + 590,3 \cdot C_2H_4 + 636,4 \cdot C_2H_6 + 912,7 \cdot C_3H_8 + 1184,9 \cdot C_4H_{10} + 1461,2 \cdot C_5H_{12} + 234,4 \cdot H_2S, \text{ кДж/м}^3.$$

При підрахунку теплоти згоряння газоподібного палива зі значним вмістом в ньому неграничних вуглеводнів можлива похибка, зумовлена коливаннями в складі неграничних вуглеводнів, що визначаються спільно поглинанням бромною водою або іншими реагентами. За рубежом для підрахунку теплоти згоряння кам'яного вугілля використовують формулу Дюлонга і близькі до неї.

Для розрахунку об'ємів повітря, необхідного для згоряння палива, і продуктів згоряння необхідно мати в своєму розпорядженні дані про склад палива. При розрахунку об'єму повітря, необхідного для згоряння твердого і рідкого палива, елементний склад яких виражений в процентах за масою, і об'єму продуктів згоряння, що утворюються при спаленні палива, користуються рівняннями горіння вуглецю, сірки і водню, тобто горючих компонентів палива:



Кількість кисню повітря, яка необхідна для повного згорання 1 кг палива, підраховують за формулою:

$$V_{O_2}^0 = 0,01 \cdot 3,67 \cdot C^P + S_2^P + 8 \cdot H^P - O^P, \text{ кг/кг},$$

кількість сухого повітря, необхідного для згорання 1 кг палива, складає:

$$L_0 = \frac{1}{23} V_{O_2}^0, \text{ кг/кг}.$$

Об'єм повітря, теоретично необхідного для спалення 1 кг палива, складає:

$$V_{II}^0 = \frac{L_0}{1,293} = \frac{V_{O_2}^0}{1,293 \cdot 23} = \frac{1}{30} V_{O_2}^0, \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Паливо звичайно спалюють з деяким надлишком повітря з метою забезпечення повноти згорання. Відношення об'єму повітря, що надходить у топку, до теоретично необхідної кількості називають коефіцієнтом витрати або надлишку повітря.

Сумарний об'єм продуктів згорання, що утворюються при повному згоранні палива в стехіометричному об'ємі повітря, складає:

$$V_2^0 = V_{CO_2}^0 + V_{SO_2}^0 + V_{H_2O}^0 + V_{N_2}^0, \text{ м}^3 / \text{кг};$$

$$\text{де } V_{CO_2}^0 = 0,01 \cdot 3,67 \cdot C^P \cdot \frac{22,41}{44}, \text{ м}^3 / \text{кг};$$

$$V_{SO_2}^0 = 0,01 \cdot 2 \cdot S_2^P \cdot \frac{22,41}{64}, \text{ м}^3 / \text{кг};$$

$$V_{H_2O}^0 = 0,01 \cdot H^P + W^P \cdot \frac{22,41}{18}, \text{ м}^3 / \text{кг};$$

$$V_{N_2}^0 = 0,79 \cdot V_B^0 + C^P \cdot \frac{22,41}{44}, \text{ м}^3 / \text{кг}.$$

Об'єми кисню, необхідного для спалення газоподібного палива і продуктів згорання, що утворюються, підраховують на основі рівнянь горіння компонентів, що входять до складу палива (об'ємні %).

Об'єм кисню, необхідний для спалення 1 м<sup>3</sup> газу, визначають за формулою:

$$V_{O_2}^0 = 0,01 \left( 0,5CO + 0,5H_2 + 2CH_4 + 3,5C_2H_6 + 5C_3H_8 + 6,5C_4H_{10} + \right. \\ \left. + 8C_5H_{12} + 3C_2H_4 + 4,5C_3H_6 + 1,5H_2S - O_2 \right), \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Теоретичний об'єм повітря, необхідний для спалення газу, підраховують з урахуванням вмісту в повітрі 21% кисню за об'ємом:

$$V_B^0 = \frac{100}{21} V_{O_2}^0 = 4,76 V_{O_2}^0, \text{ м}^3 / \text{м}^3.$$

Сумарний об'єм продуктів повного згорання при спаленні 1 м<sup>3</sup> газоподібного палива складає:

$$V_G = V_{CO_2} + V_{SO_2} + V_{H_2O} + V_{O_2}, \text{ м}^3 / \text{м}^3,$$

де  $V_{CO_2} = 0,01(CO_2 + CO + CH_4 + 2C_2H_6 + 3C_3H_8 + 4C_4H_{10} + 5C_5H_{12} + 3C_2H_4 + 3C_3H_6), \text{ м}^3 / \text{м}^3;$

$$V_{N_2} = 3,76\alpha V_B^0 + 0,01N_2, \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$V_{O_2} = (\alpha - 1)V_{O_2}^0, \text{ м}^3 / \text{м}^3;$$

$$V_{H_2O} = 0,01(H_2 + 2CH_4 + 3C_2H_6 + 4C_3H_8 + 5C_4H_{10} + 2C_2H_4 + 3C_3H_6 + H_2S + 0,125d + 1,6\alpha V_B^0), \text{ м}^3 / \text{м}^3,$$

де CO, CH<sub>4</sub> і т.д. – вміст в газі оксиду вуглецю, що спалюється, метану і ін. компонентів, % об'єм.;

d – вміст вологи в газі, г/м<sup>3</sup>;

α – коефіцієнт надлишку повітря;

1,6 – коефіцієнт, що враховує наявність в повітрі 1% вологи (0,016 м<sup>3</sup> на 1 м<sup>3</sup> сухого повітря).

Основні характеристики горіння і межі займання деяких горючих газів наведені в табл. 2.34.

**Таблиця 2.34 – Основні характеристики реакцій горіння і межі займання деяких газів**

Газ	Формули реакцій з киснем	Теплота згорання, МДж/м <sup>3</sup>		Витрата повітря для спалювання, м <sup>3</sup> /м <sup>3</sup>	Температура займання, °С
		Вища	Нижча		
Водень	H <sub>2</sub> +0,5O <sub>2</sub> =H <sub>2</sub> O	12,8	11,7	2,38	410
Оксид вуглецю	CO+0,5O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub>	12,6	12,0	2,38	610
Метан	CH <sub>4</sub> +2O <sub>2</sub> =CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	38,82	35,9	9,52	545
Етан	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +3,5O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	70,3	64,4	16,66	530
Пропан	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> +5O <sub>2</sub> =3CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	101,2	93,2	23,80	504
Бутан	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> +6,5O <sub>2</sub> =4CO <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub> O	133,8	123,6	30,94	430
Пентан	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub> +8O <sub>2</sub> =5CO <sub>2</sub> +6H <sub>2</sub> O	169,3	156,6	38,08	284
Етилен	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> +3O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub> +2H <sub>2</sub> O	63,0	59,1	14,28	510
Пропілен	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> +4,5O <sub>2</sub> =3CO <sub>2</sub> +3H <sub>2</sub> O	91,7	86,0	21,42	455
Бутилен	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> +6,0O <sub>2</sub> =4CO <sub>2</sub> +4H <sub>2</sub> O	121,4	113,5	28,56	440
Пентилен	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> +7,5O <sub>2</sub> =5CO <sub>2</sub> +5H <sub>2</sub> O	150,7	140,9	35,70	298
Ацетилен	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> +2,5O <sub>2</sub> =2CO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	58,0	58,0	11,90	335

Продукти повного згорання палива при спалюванні його в стехіометричному об'ємі повітря складаються з CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O і N<sub>2</sub>. Співвідношення між ними залежить від складу горючої маси палива і вмісту в ньому баласту, який переходить в продукти згорання, тобто H<sub>2</sub>O і N<sub>2</sub> і CO<sub>2</sub> в газоподібному паливі.

### 23. Газифікація вугілля

Виробництво висококалорійного, енергетичного і технологічного газів здійснюють методами газифікації вугілля.

Виробництво синтетичного рідкого палива пов'язане зі споживанням технічного водню і синтез-газу, які також можуть бути отримані газифікацією палива. Газифікація палива частково вирішує завдання боротьби із забрудненням атмосфери при використанні сірчистих палив на електростанціях.

Газифікація твердого палива була широко розвинена в СРСР до 1960 року. У зв'язку з бурхливим зростанням видобутку природного газу, роль газифікації твердих палив з технічних і економічних міркувань була зведена до мінімуму. У 1958 р. в СРСР працювало понад 350 газогенераторних станцій, на яких в 2500 генераторах вироблялося біля 35 млрд. м<sup>3</sup> на рік енергетичних і технологічних газів.

Газифікація - високотемпературний процес взаємодії вуглецю палива з окиснювачами, що проводиться з метою отримання суміші горючих газів (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>). Як окиснювачі або газифікуючі агенти застосовують кисень, водяну пару, діоксид вуглецю або суміш цих речовин. У залежності від складу, співвідношення початкових речовин, температури, тривалості взаємодії можна отримати газові суміші різного складу. Процес газифікації залежить від багатьох чинників, які впливають на склад газу, його теплоту згоряння, тому класифікація методів газифікації вельми різноманітна. Один з найбільш поширених варіантів класифікації наведений нижче.

1) За видом дуття (газифікуючого агента) розрізняють газифікацію повітряну, повітряно-кисневу, пароповітряну, парокисневу, парову;

2) За тиском: при атмосферному тиску (0,1-0,3 МПа), середньому (до 2-3 МПа) і високому тиску (вище 2-3 МПа);

3) За розміром частинок палива: газифікація грудкового, дрібного і пилоподібного палива;

4) За конструктивними особливостями реакційної зони: в щільному шарі палива, у псевдозрідженому шарі палива і в пиловугільному факелі;

5) За способом виведення смоли;

6) За способом підводу тепла: автотермічна (стабільна температура підтримується за рахунок внутрішніх джерел тепла в системі) і алотермічна газифікація, з підведенням тепла ззовні для підтримки процесу за допомогою твердих, рідких і газоподібних теплоносіїв, а також теплопередачі через стінку реактора;

7) За теплотою згоряння газу, що отримується (в МДж/м<sup>3</sup>): низької (до 6-7), середньої (від 12 до 18) і високої (30-35) теплоти згоряння;

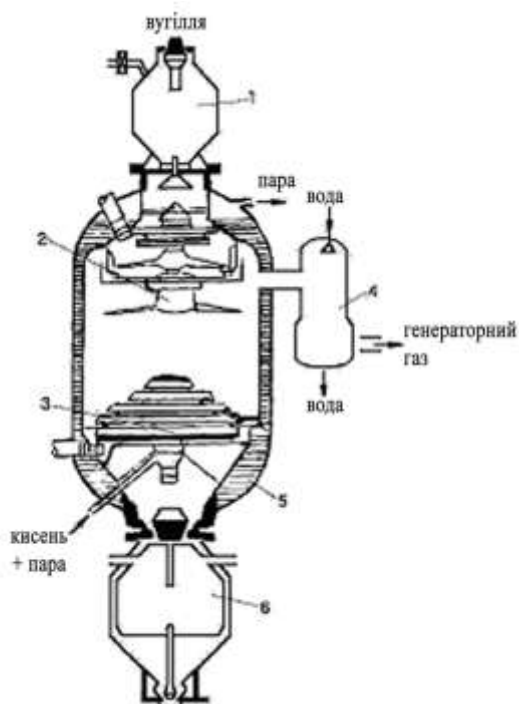
8) За призначенням газу: для енергетичних і технологічних (синтезу, виробництва водню, технічного вуглецю) цілей;

9) За температурою газифікації: низькотемпературна (до 800°C), середньотемпературна (800-1 300°C) і високотемпературна (понад 1 300°C).

Виявлені ефективні галузі застосування газифікації твердого палива.

По-перше, це газифікація високосірчистого і високозольного вугілля з подальшим очищенням газу від сірчистих сполук і спаленням на теплових електростанціях. У вугіллі, що видобувається щорічно в Україні, міститься понад 1,0 млн. т сірки, більша частина якої при спаленні викидається в атмосферу у вигляді токсичних оксидів. При газифікації вугілля утворюється сірководень, який легко вилучати і переробляти на товарну сірку або сірчану кислоту.

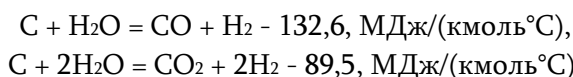
Другий напрям газифікації твердих палив – для великомасштабного виробництва заміників природного газу в районах, віддалених від магістральних газопроводів, і третій - для отримання синтез-газу, газів-відновників і водню для потреб хімічної і металургійної промисловості.



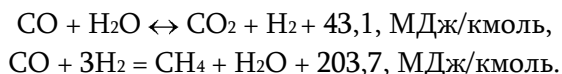
**Рис. 2.28.** – Шаровий газогенератор

- 1 - шлюз для завантаження вугілля;  
 2 - розподільник вугілля; 3 - колосникові ґрати;  
 4 - холодильник; 5 - пароводяна сорочка;  
 6 - камера золувидалення

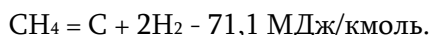
Якщо разом з киснем в генератор подають водяну пару, то у відновній зоні протікають реакції:



У цьому випадку газ, що утворюється, містить два горючих компоненти: оксид вуглецю і водень, які утворилися за рахунок гетерогенних реакцій. Крім того, в газовій фазі можуть протікати гомогенні реакції між газоподібними продуктами:



Метан в умовах процесу схильний до термічного розпаду:

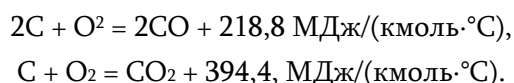


Поєднання цих і деяких інших реакцій визначає склад газів, що утворюються по висоті газогенератора. З відновної зони гази виходять з температурою 800-900°C.

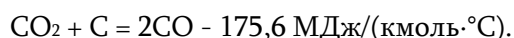
Проходячи через вугілля, розташоване вище, вони нагрівають його, внаслідок чого протікає процес піролізу. Ця зона називається зоною піролізу або зоною напівкоксування. Гази, що виходять з неї, підігрівають і сушать вугілля у верхній зоні - зоні сушки. Дві нижні зони (окиснювальна і відновна) складають зону газифікації, а дві верхні - зону підготовки палива.

Загальні принципи роботи газогенераторів можна розглянути на прикладі найпростішого шарового газогенератора, що являє собою вертикальну шахту, у верхній частині якої є завантажувальний люк із затвором. У нижній частині газогенератора встановлено колосникові ґрати, через які в шахту подають газифікуючий агент. Зверху надходить тверде паливо (рис. 2.28).

При подачі в газогенератор кисню в зоні, розташованій безпосередньо біля колосникових ґрат (зона горіння або окиснювальна зона) відбувається горіння твердого палива:



Діоксид вуглецю, що утворюється, відновлюється у відновній зоні новими порціями вуглецю:



Таким чином, при шаровій газифікації поєднуються термічна підготовка палива (напівкоксування) і власне газифікація напівкоксу. У зв'язку з цим газ, що відводиться з газогенератора, містить продукти газифікації і продукти піролізу (газ, пара смоли, водяна пара), частина з яких при охолодженні газу конденсується (смола і вода).

У цьому процесі змінюється і склад твердої фази, оскільки в зону газифікації надходить кокс або напівкокс, а з неї виводиться зола.

Термодинамічні розрахунки дозволяють визначити рівноважні склади газів в залежності від температури і тиску процесу, однак використати результати цих розрахунків для прогнозу реального складу газів важко через значні відмінності в швидкостях реакцій і впливу на процес технологічних чинників. Швидкість реакцій газифікації лімітується швидкістю хімічних перетворень і швидкістю дифузії, причому при низьких температурах (700-800°C) вона лімітується швидкістю хімічної взаємодії, а при температурах понад 900°C переважно дифузією до поверхні, тобто в реальних умовах процес протікає в проміжній області.

Процес газифікації інтенсифікують шляхом підвищення температури, збільшення тиску газифікації, що дозволяє значно збільшити парціальні тиски реагуючих речовин, а також досягти збільшення швидкості дуття, концентрації кисню і збільшення реакційної поверхні.

Псевдозріджений шар - це сукупність твердих рухливих частинок, які під дією газового потоку здійснюють зворотно-поступальний рух в межах шару. Тонко подрібнене вугілля з частинками 0,5-3 мм звичайно газифікують в такому шарі, оскільки в цьому випадку можлива безперервна подача палива в газогенератор, а хороше перемішування забезпечує високу теплопередачу, що приводить до рівномірного розподілу температури по всьому шару. Завдяки хорошій теплопередачі можна швидко і легко регулювати температуру.

Цей процес застосовують в основному для бурого вугілля і молодого кам'яного вугілля з підвищеною реакційною здатністю. Коксівне вугілля може спікатися при нагріванні до температури реакції, внаслідок чого розмір частинок росте. Максимально можлива температура газифікації обмежується температурою плавлення золи, а при значному підвищенні продуктивності значна частина вуглецю, що не прореагував, вуглецю виноситься з газогенератора.

Дуже дрібне (пилоподібне) вугілля газифікують при одному напрямку подачі вугілля і газифікуючого агента. Це забезпечує в порівнянні з процесом газифікації в нерухомому шарі:

- меншу вартість пилоподібного палива в порівнянні з грудковим;
- можливість застосування вугілля будь-якого ступеня вуглефікації і будь-якої спікливості;
- відсутність побічних продуктів і необхідності очищення від них;
- можливість замінити тверде паливо газоподібним і рідким.

Однак при використанні вугілля з високою температурою плавлення золи важко вибрати матеріал для футеровки реакційної камери, а при високому вмісті золи в паливі знижується ККД в більшій мірі, ніж при газифікації в нерухомому шарі, внаслідок високого тепловмісту розплавленого шлаку.

Таблиця 2.35 – Середній склад газу при автотермічній газифікації

Спосіб газифікації	Вид дуття	Теплота згоряння $Q_B$ , МДж/м <sup>3</sup>	Склад, % об'ємні				
			CO	H <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	N <sub>2</sub>
Стационарний шар	Пароповітряний	5,2	27,8	12,4	3,6	0,2	56,0
-“-	Парокисневий	10,6	40,0	41,0	16,5	0,9	1,6
-“-	Кисневий (рідкий шлак)	11,8	64,6	28,7	5,7	-	1,0
Псевдозріджений шар	Парокисневий	12,3	48,2	35,2	13,8	1,8	0,9
Пилувугільний факел	Парокисневий	11,2	57,2	30,7	10,5	0,1	1,2
Пил над розплавленим шлаком	O <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	10,8	56,8	28,0	14,0	0,2	-
-“-	Повітря	4,0	22,8	8,0	5,1	-	64,1

При алотермічних процесах газифікації тепло надходить зі стороннім теплоносієм, що дозволяє знизити вихід діоксиду вуглецю і відмовитися від кисню як газифікуючого агента, тобто не будувати дорогої кисневої установки.

Алотермічні процеси можна поділити:

- за способом передачі зовнішнього тепла (з газоподібним або твердим теплоносієм і з передачею тепла через стінку);
- за способом отримання алотермічного тепла (процеси з ядерним теплом, електричною або іншими видами енергії);
- автотермічні процеси, в яких спалення палива проводиться на окремому рівні, а не в зоні газифікації.

Цей спосіб газифікації раніше не знайшов застосування і тільки тепер завдяки можливості поєднання тепла, що отримується в атомному реакторі, з процесом газифікації вугілля він зможе конкурувати з автотермічними процесами.

Одним зі способів газифікації палива є підземна газифікація вугілля (ПГВ) досліди з якої були розпочаті в 1933 році. Розроблена в СРСР технологія підземної газифікації вугілля базується на безшахтній підготовці підземних газогенераторів і здійсненні газифікації в каналах, в яких вугілля взаємодіє з потоками дуття і газу (рис. 2.29).

Ідея підземної газифікації вугілля належить Д.І.Менделєєву, який ще в 1888 р. писав: «Настане, ймовірно, з часом навіть така епоха, що вугілля із землі виймати не будуть і там, в землі, його зуміють перетворювати на горючі гази і їх по трубах розподілятимуть на далекі відстані». Починаючи з 1920-х років, на території СРСР велися дослідно-промислові випробування газифікації.

Накопичений багаторічний досвід ПГВ свідчить про стійкість процесу газифікації. Станціями «Підземгаз» на початок 1988 р. газифіковано близько 15 млн. т. вугілля і отримано 50 млрд. м<sup>3</sup> газу з використанням його для енергетики, теплофікації і отримання хімічних продуктів.

Підземна газифікація вугілля протікає аналогічно газифікації в наземних газогенераторах, але має ряд особливостей, що впливають на кінцеві результати: відсутній рух палива; вигазовування вугільного пласта відбувається в результаті переміщення вогнища горіння, разом з яким просторово переміщуються зони підземного газогенератора; відсутні газонепроникні стінки; реакційна зона безпосередньо межує з запасами



вугілля, що підлягають газифікації, внаслідок чого вугілля може піддаватися термічній обробці на певну глибину; у підземний газогенератор можуть проникати ґрунтові води, у зв'язку з чим підземну газифікацію у ряді випадків при подачі тільки повітря можна розглядати як процес пароповітряної газифікації; реакційна зона стикається з мінеральними породами (покрівля і ґрунт пласта, пропластки породи, зола і шлак).

Промислова технологія газифікації вугілля в пласті – це технологія безшахтного вигазовування вугільних пластів, відповідним чином підготовлених до цього.

Підготовка пласта до газифікації включає буріння вертикальних і похилих свердловин, направлених на вугільний пласт, а також похилих і горизонтальних свердловин по пласту: створення в пласті системи газопроникних каналів, що сполучають вогневі вибої бурових свердловин, осушення вугільних пластів і вмісних порід.

Вибір тієї або іншої системи підготовки визначається конкретними гірничо-геологічними характеристиками родовища, виділеного для газифікації.

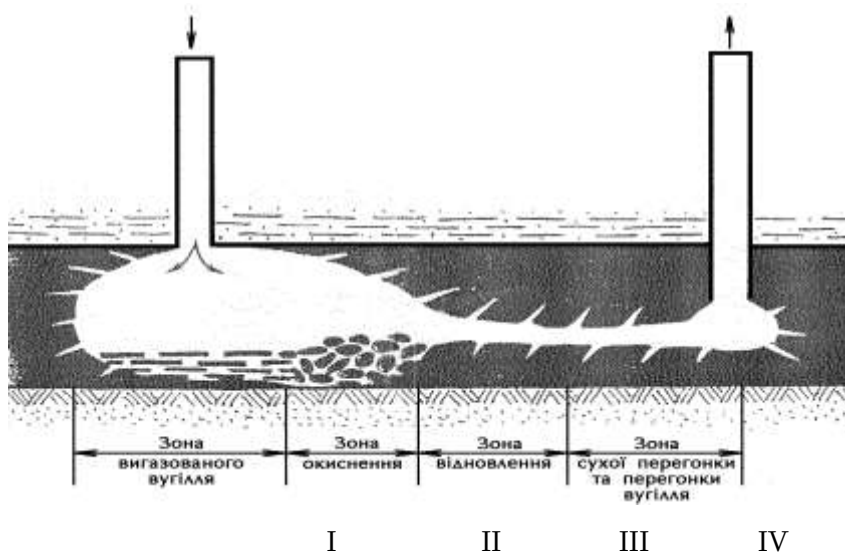


Рис. 2.29. – Схема підземної газифікації

Найважливішими елементами підземного газогенератора є канали газифікації, що створюються за простяганням або за падінням пласта. У них здійснюється взаємодія кисню, що подається в канали, з твердою фазою (з вугіллям і різними хімічними елементами навколишніх порід). У каналі газифікації кисень швидко підігрівається. Переміщуючись, він вступає в реакцію з вуглецем вугілля, утворюючи оксид і діоксид вуглецю. Діоксид вуглецю, що утворився, а також водяна пара, що надходить з вугільного пласта і навколишніх порід, проходять по вугільному каналу, омивають його розжарену поверхню і відновлюються вуглецем (відповідно до оксиду вуглецю і водню). При подальшому просуванні по каналу горючі гази нагрівають вугілля, внаслідок чого відбувається термічний розклад його горючої маси з виділенням летких речовин, таких, що потрапляють в газовий потік. Далі ця суміш газів, яка має ще достатньо високу температуру, підсушує решту поверхні каналу. Таким чином, процес газоутворення в каналі газифікації можна умовно розбити на чотири зони – окиснення (або горіння), відновлення, термічного розкладу вугілля, сушки.

В кінці зони горіння встановлюється найвища температура, оскільки більшість реакцій тут протікають з виділенням тепла.

У зоні відновлення всі реакції відбуваються з поглинанням тепла, тому температура в каналі різко знижується. На виході з каналу температура сильно коливається залежно від його довжини і ступеня заповнення вигазованого простору, але, як правило, не буває нижчою 100-150°C. Одночасно з газоутворенням в каналі складні процеси виникають у вугільному масиві. У частинах вугільного масиву, де вугілля нагріте до 900-1100°C, горюча маса розкладається з виділенням газу, що має теплоту згоряння 4-4,5 тис. ккал/м<sup>3</sup>, і утворенням твердого залишку – коксу. В інтервалі температур 700-800°C відбувається середньотемпературне коксування, при якому виділяється газ з теплотою згоряння 5-6 тис. ккал/м<sup>3</sup>. Нарешті, при температурі 550-600°C низькотемпературний розклад горючої маси вугілля (або напівкоксування) протікає з утворенням газів з теплотою згоряння 6-8 тис. ккал/м<sup>3</sup> і твердого залишку - напівкоксу.

По мірі газифікації канали розширюються, породи, що налягають на пласт, обрушуються, заповнюючи вигазований простір і зменшуючи вільний перетин каналу. Обвалення порід покрівлі ніколи не приводить до повного перекивання, і дуття, яке подається, має доступ до реакційної поверхні при будь-якому розташуванні каналу в площині пласта.

Розроблені схеми підземних газогенераторів і експериментально (у природних умовах) перевірені основні засоби управління процесом отримання повітряного і пароповітряного газів при підземній газифікації похилих і горизонтально залеглих кам'яновугільних пластів потужністю до 8 м.

Промислове застосування розробленої технології забезпечує отримання таких показників:

а) при газифікації горизонтальних, що залягають на глибині 40-80 м підмосковних буровугільних пластів потужністю до 2 м можна одержати газ з теплотою згоряння 2 940-3 360 кДж/м<sup>3</sup>, що складається з 17% CO<sub>2</sub>, 5,5% CO, 13,5% H<sub>2</sub>, 1,6% CH<sub>4</sub>, 0,2% C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,5% O<sub>2</sub>, 1,0% H<sub>2</sub>S та 60,7% N<sub>2</sub>;

б) при газифікації ангрєнських буровугільних пластів потужністю до 20 м, що залягають під кутом до 15° на глибині 110-150 м, – газ з теплотою згоряння 3 360-3 500 кДж/м<sup>3</sup>, що складається з: 19% CO<sub>2</sub>, 5,6% CO, 15,2% H<sub>2</sub>, 2,5% CH<sub>4</sub>, 0,2% C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,5% O<sub>2</sub>, 0,4% H<sub>2</sub>S і 56,1% N<sub>2</sub>;

в) при підземній газифікації кузнецького вугілля марок ПС і ГЖ в пластах потужністю 8-23 м, що залягають під кутом 45-70° на глибині 250 м, – газ з теплотою згоряння 4 410-4 620 кДж/м<sup>3</sup>, що складається з 11,8% CO<sub>2</sub>, 13,4% CO, 13% H<sub>2</sub>, 3,6% CH<sub>4</sub>, 0,1% C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>, 0,2% O<sub>2</sub>, 0,01% H<sub>2</sub>S і 57,9% N<sub>2</sub>.

Найбільш дієвим вважається здійснення процесу ПГВ в каналах газифікації. Саме за цією технологією накопичений величезний досвід підземної газифікації різного вугілля, що знаходиться в різноманітних гірничогеологічних умовах.

ПГВ є комплексною проблемою, що включає питання хімічної технології палива, теплоенергетики, буріння свердловин, гідрогеології, контролю, автоматики, а також економіки.

ПГВ виявила ряд технічних переваг перед традиційними методами розробки вугільних родовищ: а) ліквідується важка праця гірника під землею; б) виключається

перевезення палива з високим вмістом баласту, відведення земної поверхні під терикони і золовідвали, забруднення навколишнього середовища пилом і сірчистими сполуками; в) залучаються до розробки некондиційні за зольністю і потужністю вугільні пласти, а також запаси зі складними гірничогеологічними умовами; г) здійснюється повна автоматизація і механізація технологічного процесу; д) з'являється можливість отримання цінних хімічних продуктів для народного господарства; е) зменшуються капітальні витрати в порівнянні з будівництвом глибоких шахт.

До чинників, які стримують широке застосування ПГВ, належать: а) низькі хімічні і енергетичні коефіцієнти корисної дії газифікації; б) низька теплотворна здатність в порівнянні з природним газом; в) проблема використання ціликів; г) складність ведення процесу з отриманням газу заданого складу; д) не вирішене питання комплексного використання і утилізації фізичного тепла газів; е) відсутність методики техніко-економічного обґрунтування ефективності застосування технології ПГВ.

Слід враховувати, що при сучасному стані техніки ПГВ, коли як дуття застосовується звичайне повітря, що містить 79% баласту (азоту), можна отримувати газ низької теплоти згоряння. Разом з газом на станціях ПГВ можна отримувати такі важливі хімічні речовини, як феноли, бензоли, піридини, жирні кислоти, сірку і ін. При потужності станції ПГВ 2 800 млн. м<sup>3</sup> газу на рік, можна отримувати піринових основ в 1,5 раза більше, ніж на восьмibatарейному коксохімічному заводі. У табл. 2.36 наведена порівняльна характеристика виходу хімічних речовин з 1 т кузнецького вугілля в умовах ПГВ на Південно-Абінській станції і при коксуванні.

**Таблиця 2.36 – Порівняльна характеристика виходу хімічних речовин в умовах ПГВ і при коксуванні**

Хімічні речовини	Вихід з 1 т вугілля, кг	
	підземна газифікація	коксування
Аміак	3-12	2-4
Піридинові основи	0,3-2,4	0,12-0,2
Бензольні вуглеводи	3-12	9-16
Сірководень	1-2	0,6-2,0
Смоли	1,5-2,0	20-50

Великий резерв хімічних продуктів складають конденсати, що отримуються при охолодженні газу в скрубєрному циклі. Кваліфіковане їх виділення і використання може підвищити техніко-економічні показники процесу ПГВ і вирішити питання екології навколишнього середовища станцій ПГВ. У табл. 2.37 наведений хімічний склад конденсату. Треба враховувати і те, що склад конденсату може змінюватися залежно від зміни режиму процесу ПГВ.

**Таблиця 2.37– Хімічний склад конденсату в скрубєрному циклі ПГВ**

Станція ПГВ	Аміак, г/л	Жирні кислоти, г/л	Леткі феноли, г/л	Загальні феноли, г/л
Південно-Абінська	2,8-7,2	0,24-3,69	1,5-4,4	2,1-6,0
Ангренська	1,6-6,0	0,15-0,58	0,2-2,0	1,0-2,5

Перспективним напрямом вдосконалення технологічних схем ПГВ є застосування парокисневого дуття, обробка, комплексне використання отримуваних газів і утилізація фізичного тепла процесу. Це дозволяє на великих глибинах в підземному газогенераторі при високому тиску отримувати газ з теплотою згоряння 10,5-11,5 МДж/м<sup>3</sup>.

Застосування парокисневого дуття дозволяє не тільки підвищувати теплоту горіння газу, але і виділяти на станції різні технологічні гази. За допомогою утилізації тепла газу ПГВ можна отримувати пару, необхідну для дуття, без витрат додаткової енергії. В результаті кваліфікованої обробки газу виділяють цінну сировину: зріджену вуглекислоту і сірку. Всі витрати електроенергії покриваються електрогенераторами, встановленими безпосередньо на станції ПГВ.

У США підземна газифікація вугілля вважається перспективним напрямом, є кілька програм для отримання паливного газу і виробництва метанолу методом ПГВ. З огляду на те, що запаси вугілля в США складають 87% запасів горючих копалин, впровадження підземної газифікації на родовищах вугілля, незручних для видобутку, дозволить в США збільшити ефективні ресурси палива приблизно в 3 рази. Визнано, що застосування повітря небажане внаслідок розбавлення паливного газу азотом. Краще використовувати для дуття кисень і водяну пару.

У 1975 р. права на технологію ПГВ, розроблену в колишньому СРСР, придбала фірма «Бейсик Ресурсиз» (США). У 1985 р. в штатах Вайомінг, Техас, Теннесі і Західна Вірджинія проведено близько 30 випробувань тривалістю до 197 діб з підземної газифікації лігніту і суббітумінозного вугілля. Термічний ККД цього процесу ПГВ (з розрахунку на холодний газ) – 73-95%. Планувалося великомасштабне випробування ПГ вугільного пласта «Центрапіа» (шт. Вашингтон), результати якого, як вважають, дозволять оцінити техніко-економічні показники процесу.

У США в районі Ганна (шт. Вайомінг) на дослідній установці з двома свердловинами (інжекційною і продуктовою) з використанням дуття з 98% O<sub>2</sub> і 2% водяної пари на глибині 100 м газифікується пласт бурого вугілля. Отримуваний при цьому газ складається з H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> і CH<sub>4</sub>. Будувалася установка для синтезу карбаміду з цього газу і аміаку.

Західна Європа має в своєму розпорядженні величезні запаси вугілля, більшість яких залягають на глибині 1000-1200 м. Найбільш раціональним способом їх використання вважається підземна газифікація. Відмічено, що при існуючій техніці придатний тільки каналний процес. При цьому доведена перевага закачування в пласт суміші CO<sub>2</sub>+O<sub>2</sub> замість суміші O<sub>2</sub> і водяної пари, оскільки при цьому не витрачається енергія на виробництво пари, а отриманий газ прямує на синтез CH<sub>4</sub> і CH<sub>3</sub>OH. На виробництво цих цінних хімічних продуктів сумарно використовується на 3,1% менше енергії, ніж при газифікації парокисневим дуттям.

В рамках німецько-бельгійської угоди по дослідженню підземної газифікації вугілля вперше в світовій практиці в Тулені реалізований експеримент з газифікації на неопрацьованому вугільному родовищі з глибиною залягання 860 м з використанням суміші O<sub>2</sub> і води (з добавкою пінного компоненту) як газифікуючого агента. Утворений таким чином підземний газогенератор високого тиску стабільно виробляв 6 місяців газ з середнім вмістом CH<sub>4</sub> (за вирахуванням N<sub>2</sub>) 32,6%, що удвічі перевищує вміст CH<sub>4</sub> на пі-

лотній установці "PİHP-100" фірми "Lurgi" (Німеччина). Після видалення  $\text{CO}_2$  теплотвірна здатність газу досягає 30000–35000 кДж/м<sup>3</sup>, що близько до значення аналогічного показника для природного газу. Техніко-економічні переваги експериментального одностадійного способу отримання метанвмісного газу полягають в мінімізації числа і діаметру зондів при використанні високого тиску, закачування різних компонентів (кисень, вода), що приводить до фільтрації газифікуючого агента через вугільний пласт, і в обмеженому наземному устаткуванні (установки по виробництву  $\text{O}_2$  з повітря і по розділенню  $\text{CO}_2$ ). Отримуваний газ можна застосовувати на ТЕЦ, обладнаних газовими турбінами. Обговорюються варіанти застосування метанвмісного газу, що отримується ПГВ з використанням як газифікуючого агента суміші повітря + водяна пара, кисень + водяна пара, кисень + вода.

В Угорщині протягом 1979–1980 рр. на території шахти Татабанья проведені експерименти з ПГВ в незалежній системі шахтного стовбура. Необхідна потужність газовидобування створювалася з багатьох малопотужних за виробництвом шпурів в модульній системі.

На I Міжнародному симпозиумі з підземної газифікації вугілля в Дельфійському технологічному університеті (жовтень 1989 р.) був представлений новий процес електрохімічної і електротермічної підземної конверсії вугілля. У основі процесу лежить використання електричної дуги, що обертається, яка діє на вугільний пласт, при цьому на катод інжектуються кисень, водяна пара і розчинений каталізатор. Суміш ударяється об вугільний пласт, викликаючи окиснення вугілля, його піроліз і окиснювально-відновний процес під дією  $\text{H}^+$  і  $\text{OH}^-$ , що утворюються в електричній дузі. Продукти конверсії вугілля виносяться з парою на поверхню і конденсуються, а гази, що не конденсуються, використовуються в турбіні. Описаний метод підземної переробки горючих сланців із застосуванням індукційного електронагріву в Швеції.

Проте в сучасних технологіях відсутні економічно прийнятні способи використання ціликів у виробленому просторі ПГВ, забалансованих і некондиційних запасів вугілля, які можуть бути залучені до створення екологічно чистого підприємства для виробництва нових енергоносіїв на базі ПГВ. Залучення їх у сферу технологічної переробки за способом ПГВ може принести значний економічний ефект. Традиційні шахтні способи видобутку вугілля в цьому випадку малоприйнятні. Тому розробка принципово нових способів видобутку вугілля з надр є актуальною.

## 24. Гідрогенізація і розчинення вугілля

При великій кількості різновидів твердих горючих копалин, що зустрічаються в природі, усі вони мають універсальну здатність за певних умов взаємодіяти з воднем і іншими відновниками. Інтенсивність процесів, що протікають при цьому, а також кількість і склад всіх продуктів, що утворюються, пов'язані з природою і ступенем метаморфізму вугілля. Крім того, вже давно відомо, що дія відновників на різне вугілля приводить до одержання дуже цінних хімічних продуктів. Ця обставина надає практичного значення реакціям взаємодії вугілля з відновниками і робить необхідним вивчення їхнього механізму.

Взаємодія водню й інших відновників з різними видами твердих горючих копалин може протікати з різною інтенсивністю, що залежить головним чином від реакційної

здатності органічної маси вугілля. Значення має також форма, у якій водень взаємодіє з вугіллям, умови здійснення процесу. Численними дослідженнями в цій галузі охоплене широке коло питань, пов'язаних із застосуванням водню й інших відновників для обробки вугілля.

На відміну від молекулярного кисню, взаємодія якого з різними твердими горючими копалинами розглянута раніше, молекулярний водень при нормальних умовах практично не реагує з жодним з видів викопного вугілля, хоча він, як і кисень, сорбується вугіллям і утримується ним в оклюдованому стані. Причиною відсутності такої взаємодії є значно більша енергія дисоціації молекули  $H_2$  (432,4 кДж/моль) порівняно з енергією дисоціації  $\pi$ -зв'язку молекули  $O_2$  (146,2 кДж/моль), за якого відбувається первинний акт приєднання кисню до реагуючої з ним речовини. Особливо високою хімічною активністю, як відомо, наділений атомарний водень, що утворюється в момент виділення при різних реакціях: енергія дисоціації такого водню дорівнює нулю, а вільна енергія ( $\Delta G^\circ_{298}$ ) дорівнює +181,9 кДж/моль проти значення  $\Delta G^\circ$  для  $H_2$ , яке дорівнює нулю.

Встановлено, що водень, отримуваний по реакції  $CO + H_2O = H_2 + CO_2$ , також здатний взаємодіяти з вугіллям при температурі  $500^\circ$ , у результаті чого збільшується вихід рідких продуктів при напівкоксуванні обробленого вугілля і помітно зростає його розчинність в органічних розчинниках.

Таким чином, наявні дані свідчать про те, що, на відміну від реакцій органічної маси різного вугілля з киснем, взаємодія його з воднем відбувається тільки при підвищених температурах. Цей процес не можна вважати тільки гідруванням, оскільки він спостерігається лише при нагріванні вугілля до такої температури, коли починається його термічна деструкція. У зв'язку з цим необхідно уточнити деякі питання термінології процесів, пов'язаних з дією водню на різне вугілля.

За термінологією, яку застосовував А.Є. Чічібабін та його послідовники, реакції безпосереднього приєднання атомів водню до інших атомів називаються гідруванням. Найбільш характерним для реакцій цього типу є те, що вони не супроводжуються деструкцією оброблюваної речовини і приводять тільки до збагачення її воднем. Прикладами таких реакцій є утворення етану з етилену або з ацетилену, приєднання водню до молекули бензолу з одержанням циклогексану і т.п. Реакції гідрування ототожнюються з відновленням, оскільки фактично утворені нові продукти є відновленими щодо вихідних речовин.

На відміну від цього, комплекс реакцій, що протікають у присутності водню, деструкція (розщеплення) молекул органічних речовин і приєднання водню по місцю зв'язків, що супроводжуються зміною їхнього вуглецевого кістяка, прийнято називати деструктивною гідрогенізацією.

Усі дослідження з питань обробки різних твердих горючих копалин воднем виявлялися результативними тільки тоді, коли вони здійснювалися при підвищених температурах, тобто в таких умовах, що робили неминучими реакції термічної деструкції органічної маси вугілля до початку взаємодії з воднем. Деструктивна гідрогенізація вугілля є, власне кажучи, поєднанням процесів термічної деструкції вугілля із взаємодією продуктів розщеплення.

Важливе практичне значення має метод деструктивної гідрогенізації вугілля, запропонований і розроблений у 1913 р. Ф. Бергіусом, названий тому бергінізацією.

Цей метод полягає в обробці молекулярним воднем при 450-470° і тиску до 20,0 МПа вугілля чи пасти, виготовленої із суміші вугілля з одержуваною з нього ж при гідрогенізації важкою олією, у присутності каталізаторів. Процес бергінізації поклав початок інтенсивному розвитку технічного використання деструктивної гідрогенізації різних твердих горючих копалин з метою одержання з них якомога більшого виходу рідких продуктів (бергінізату чи гідрюру) і, у першу чергу, моторних палив і масел. У зв'язку з останньою обставиною бергінізація, чи метод «зрідження» вугілля при деструктивній гідрогенізації, широко використовується як метод виробництва з вугілля «штучної нафти», що становить найбільший інтерес у першу чергу для тих країн, у яких відсутні чи наявні в обмеженій кількості запаси природної нафти (наприклад, Німеччина, Україна).

За даними Б.Л. Молдавського і З.І. Кумари, які гідрогенізували повітряно-сухий торф у лабораторних умовах протягом години при температурі до 450° і початковому тиску водню 75 ат, вихід рідких продуктів (гідрогенізат) досяг 14% від органічної маси, у тому числі було отримано 2,5% бензину, що містив до 30% фенолів. Ці досвіди здійснювалися без каталізатора. У присутності ж каталізатора (3% оксиду нікелю від маси вугілля) вихід олій підвищився до 31%, а вихід бензину – до 4,1%.

Обробкою воднем українського землистого бурого вугілля при температурі 450° і тривалості досліду 1 год. 40 хв. у присутності каталізатора оксиду заліза (15% від маси вугілля) був отриманий вихід рідких продуктів близько 56%.

Ф. Фішер і В. Фрей у результаті гідрогенізації одного зі зразків німецького землистого бурого вугілля (при температурі 380-500° і 70-120 ат тиску водню) одержали від 30 до 40% рідких продуктів, що містять до 20% фенолів (тобто 6-8% від органічної маси вугілля).

Таким чином, вихід рідких продуктів при деструктивній гідрогенізації бурого вугілля значно перевищує вихід цих продуктів, одержуваних при гідрогенізації торфу. Це пояснюється більш високим вмістом кисню в торфі у порівнянні з бурим вугіллям, внаслідок чого процес гідрогенізації у випадку торфу зводиться більше до утворення води, ніж рідких продуктів.

Що стосується деструктивної гідрогенізації вугілля сапропелітової природи, експериментальні дані свідчать про можливість одержання з нього значно більшого виходу рідких продуктів, ніж у випадку гідрогенізації твердих горючих копалин гумусової природи.

Так, при гідрогенізації матаганського богхеду було отримано вихід рідких продуктів у кількості 84,8%. При гідрогенізації протягом однієї години арктичного богхеду при температурі 400°, робочому тиску водню 63,5 МПа без каталізатора й у відсутності тетраліну, був отриманий вихід рідких продуктів 95,6% від органічної маси. Вугілля балашит також гідрогенізується з виходом рідких продуктів до 90-95%.

Щодо виходу рідких продуктів з ліптобіолітового вугілля, ліптобіоліти можуть розглядатися як дуже цінна сировина для деструктивної гідрогенізації. На це вказують дані М. О. Орлова з гідрогенізації янтарю (температура 430°С, початковий тиск водню 110 атм, без каталізатора і тетраліну). У цих умовах вихід рідких продуктів – 82,1%.

Багато дослідників неодноразово намагалися встановити залежність виходу рідких продуктів при гідрогенізації від тих чи інших властивостей вихідного вугілля. Відоме правило, за яким в ряді кам'яного вугілля здатність реагувати з воднем падає із підвищен-

ням ступеня метаморфізму, в антрацитів доходить майже до нуля. Поряд з цим, кам'яне вугілля тим легше піддається гідрогенізації, чим більше водню містить його органічна маса. Спираючись на це положення, легко пояснити, по-перше, чому при обробці воднем найбільший вихід рідких продуктів можна одержати зі спорових речовин, а найменший – з фюзенових, а по-друге, чому сапропелітове і ліптобіолітове вугілля здатне утворити значно більше рідких продуктів при гідрогенізації, ніж гумусове вугілля.

Виходячи з того, що метою деструктивної гідрогенізації вугілля найчастіше є одержання бензину, що містить тільки вуглеводні, І. Б. Рапорт вивів залежність виходу рідких продуктів від елементного складу вихідного вугілля, точніше, від відношення  $(100 - H)/C$  в його органічній масі (рис. 2.30). Відхилення від цього загального правила можуть викликатися розходженням петрографічного складу та хімічної природи вугілля.

Важливо підкреслити, що на вихід рідких продуктів при гідрогенізації впливає також молекулярна структура оброблюваних воднем органічних сполук, отже, структура речовин вугілля. Наприклад, ароматична сировина гідрогенізується важче, ніж аліфатична, при рівних умовах обробки воднем речовина гумусового вугілля повинна утворювати менше олій, ніж сапропелітове вугілля.

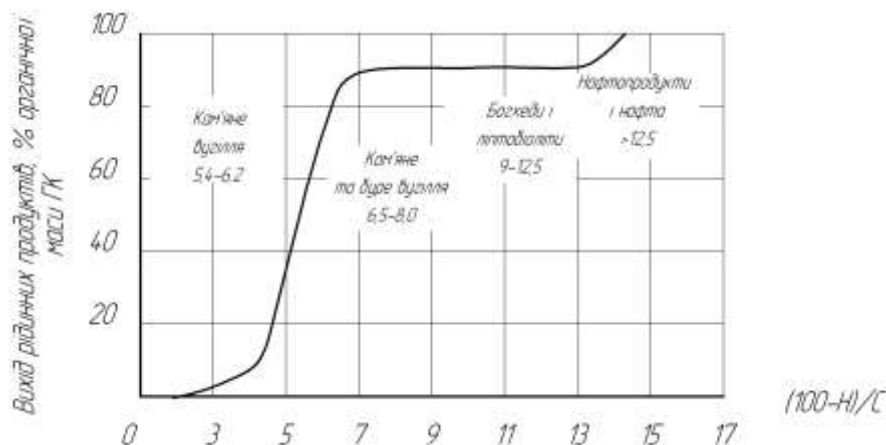


Рис. 2.30.– Залежність виходу рідких продуктів, одержуваних при гідрогенізації, від елементного складу горючих копалин

На виході і складі продуктів деструктивної гідрогенізації вугілля дуже помітно позначаються такі умови здійснення цього процесу, як температура, тиск, присутність каталізаторів, тривалість впливу водню.

Реакції деструктивної гідрогенізації значно активуються різними каталізаторами, особливо молібденовими, вольфрамовими і залізними, застосовуваними у формі оксидних і сірчистих сполук. Щодо тривалості нагрівання, то для деструктивної гідрогенізації вугілля особливе значення має не стільки загальна тривалість, скільки швидкість підвищення температури у певних інтервалах. Якщо, наприклад, при швидкості нагрівання  $7-8^\circ$  за хвилину вихід олій гідрогенізації вугілля складає 70%, то вже при  $5^\circ$  за хвилину цей показник збільшується до 75,53%, а при  $3^\circ$  за хвилину досягає 78,95%.

Певне значення має також кількість і склад мінеральних домішок у вугіллі.

Необхідно відзначити, що деякі мінеральні речовини, що містяться у вугіллі, мо-



жуть бути корисні при гідрогенізації, якщо мають властивості каталізаторів, але можуть негативно впливати, особливо в промислових умовах. Зольність вугілля для гідрогенізації не повинна перевищувати 3–5,5%. При зольності понад 5% не тільки знижується економічність процесу, оскільки реакційні камери завантажуються інертними до дії водню матеріалами, але відбувається також ерозія трубопроводів і інших частин апаратури. Тому в мінеральній частині вугілля, що піддається гідрогенізації, не повинно бути  $\text{SiO}_2$ , наявність якого приводить до механічного зносу трубопроводів і апаратури високого тиску. Баластом у вугіллі, призначеному для гідрогенізації, є також інертиніт, вміст якого не повинен перевищувати 4–5%.

У промислових умовах гідрогенізація вугілля здійснюється не тільки у твердому стані, а й у вигляді пасти, що складається з вугілля і важкої фракції олії гідрогенізації, що кипить вище 300–320°C (у відношенні 1:1). Роль пастоутворення дуже важлива, оскільки воно дозволяє вести процес у рідкій фазі, створює можливість переміщення пасти по трубопроводах спеціальними пастовими насосами, паста відіграє роль розчинника для вугілля.

Остання обставина широко досліджувалася і викликала пропозиції піддавати гідрогенізації не власне тверде вугілля, а його колоїдні розчини в різних органічних розчинниках. Передбачалося, що після обробки вугілля органічними розчинниками при підвищених температурах отримані розчини можуть бути відфільтровані від нерозчинних залишків (в основному, від фузену і мінеральних домішок), а потім піддані гідрогенізації. Обробка вугільних розчинів воднем зводить складний процес гідрогенізації зольного вугілля у твердому стані до порівняно більш простого процесу гідрогенізації практично беззольних рідких палив, зберігаючи при цьому всі переваги твердого палива (величезні запаси сировини).

Цікаво відмітити, що екстракти, виділені з кам'яного вугілля обробкою їх тетраліном, випускалися одним із заводів у Німеччині під час Другої світової війни у вигляді «екстрактної пудри» – палива для двигунів внутрішнього згорання спеціальної конструкції.

Сучасні заводи деструктивної гідрогенізації вугілля являють собою, власне кажучи, складні комбінати, до завдань яких входить не тільки попередня підготовка вугілля і безпосереднє здійснення гідрогенізації, але і виробництво водню, ректифікація рідких продуктів, утилізація вуглеводних газів і т.п. Техніко-економічна ефективність таких заводів тим вища, чим повніше використовуються всі продукти переробки вугілля. Велике значення має також правильний вибір вугілля для деструктивної гідрогенізації.

Дотепер процеси обробки воднем різного вугілля розглядалися з погляду можливості використання їх як сировини для промисловості деструктивної гідрогенізації.

Обробку вугілля воднем можна вести також в умовах, при яких вихідне тверде вугілля не перетворюється на рідкі продукти, а лише змінюються його властивості, отже, змінюється і молекулярна структура органічних речовин, що входять до складу вугілля. Такий процес прийнято називати легким гідруванням, хоча правильніше було називати його легкою гідрогенізацією.

Найбільша кількість досліджень проведена в цьому напрямку з метою поліпшення спікливості вугілля. В одній з перших робіт легкій гідрогенізації піддавалося неспікливе підмосковне буре вугілля протягом 1 години при температурі 300° і робочому тиску во-

дню 20,0 МПа. У результаті такої обробки вугілля набуло здатності спікатися, одночасно змінилися й інші його властивості: здатність розчинятися в бензолі різко збільшилася, а кількість гумінових кислот значно зменшилася.

Таким чином, легка гідрогенізація є ефективним методом штучного поліпшення спікливості вугілля, за допомогою якого можна зовсім неспікливому вугіллю надати властивості добре спікливого. Цей висновок може мати важливе практичне значення в зв'язку з обмеженістю ресурсів коксівного вугілля у багатьох вугільних басейнах.

Процес легкої гідрогенізації вугілля не може поки що одержати поширення як промисловий спосіб поліпшення його спікливості через високу затратність, труднощі конструктивного порядку і необхідність обробки величезної кількості вугілля, що йде на коксування. У цьому зв'язку певний інтерес викликають дослідження, які доводять, що для практичного застосування легкої гідрогенізації в коксохімічній промисловості немає потреби піддавати обробці воднем все вугілля, призначене для коксування. Для поліпшення спікливості вугільної шихти досить обробити лише один з її компонентів, доданий у шихту в невеликих кількостях, він зможе відігравати роль пластифікатора, взаємодіючи з іншими компонентами шихти.

Великий інтерес викликають експериментальні дослідження, присвячені з'ясуванню причин поліпшення спікливості вугілля у результаті його легкої гідрогенізації. У цих дослідженнях показано, що в умовах легкої гідрогенізації відбувається термічна деструкція в першу чергу бічних ланцюгів елементарних структурних одиниць речовини вугілля. У присутності водню відбувається структурна перебудова бічних ланцюгів, що полягає в тому, що водень віднімає частину кисню, утворюючи воду, а сам приєднується по місцю зв'язків, що звільнилися. У результаті цього повинні підвищуватися числові значення показника  $(C+H)/O$ , що, приводить завжди до поліпшення спікливості вугілля. Це положення знайшло експериментальне підтвердження. Неспікливе донецьке вугілля марок Д і П піддавалося обробці потоком водню при атмосферному тиску і при температурі 300° протягом двох годин. У результаті показник  $(C+H)/O$  збільшився для вугілля марки Д від 0,84 до 1,04, а для вугілля марки П від 1,60 до 2,33, причому спікливість обох зразків вугілля трохи покращилася. Ще більший ефект був отриманий при легкій гідрогенізації вугілля під тиском водню 20,0 МПа і при температурі 320-380° протягом двох годин. Значення показника  $(C+H)/O$  зросло від 0,84 до 5,01 для довгополуменевого вугілля і від 1,60 до 4,76 для пісного вугілля. Всі досліди з легкої гідрогенізації вугілля проводяться звичайно без каталізаторів і при відсутності органічних розчинників.

У результаті легкої гідрогенізації вугілля, крім поліпшення його спікливості, спостерігаються закономірні зміни інших властивостей. Збільшується загальний вміст вуглецю і водню у вугіллі і зменшується загальний вміст кисню; у більшості випадків збільшується вихід летких речовин.

Деструктивна гідрогенізація різних твердих горючих копалин і легка гідрогенізація мають не тільки практичне, але й теоретичне значення.

Вище вже був показаний безпосередній зв'язок між процесами термічної взаємодії твердих горючих копалин з воднем, а також характером продуктів, що утворюються, і особливостями складу і молекулярної структури речовин вугілля. Саме в цьому полягає наукове значення дослідження процесів взаємодії твердих палив з воднем, що сприяє поглибленому пізнанню молекулярної будови речовин вугілля.

Так, наприклад, вивчаючи динаміку виділення кисню при деструктивній гідрогенізації різного вугілля, можна прийти до висновку про форму і характер зв'язків кисню в елементарних структурних одиницях органічної маси вугілля. Факт утворення фенолів низької молекулярної ваги при деструктивній гідрогенізації вугілля дозволяє висловити припущення про наявність ефірних зв'язків кисню в елементарних структурних одиницях його речовин. У той же час, оскільки частина кисню видаляється тільки при найбільш жорстких умовах обробки вугілля і цей процес у кінцевому рахунку приводить до утворення фенолів, можна вважати, очевидно, що кисень знаходиться у вугіллі також у формі гетероциклічних сполук.

Результати дослідження методом деструктивної гідрогенізації, разом з даними інших методів досліджень, дозволяють, з одного боку, одержати повніше уявлення про особливості молекулярної будови органічних речовин вугілля різної природи і ступеня метаморфізму, з другого – краще зрозуміти сутність процесів, що протікають при дії водню й інших відновників на різні види твердих горючих копалин.

Згідно з сучасними уявленнями, процес деструктивної гідрогенізації вугілля – це комбінований процес термічної деструкції в присутності водню під високим тиском, а також крекінгу і гідрування продуктів, що утворюються з вугілля. При деструктивній гідрогенізації речовин вугілля процесу власне гідрування має передувати деструкція його органічної маси (у першу чергу, бічних ланцюгів елементарних структурних одиниць), викликана дією підвищених температур.

Як і всі інші методи термохімічної переробки вугілля, процес деструктивної гідрогенізації варто розглядати як термічну деструкцію з утворенням як більш простих (рідких і газоподібних), так і більш складних (твердих) продуктів. У цьому полягає принципова подібність процесів деструктивної гідрогенізації з м'яким піролізом вугілля у присутності органічних розчинників, а також з напівкоксуванням, коксуванням і іншими методами термохімічної переробки вугілля.

Істотною відмінністю деструктивної гідрогенізації від інших методів термічної деструкції вугілля є те, що реакції поліконденсації, що протікають при цьому, здійснюються в значно меншій мірі. Інакше кажучи, процес деструктивної гідрогенізації варто розглядати як метод термічної деструкції, здійснюваний у порівняно менш жорстких умовах, оскільки поліконденсація дисоційованих макромолекул речовин вугілля припиняється в момент деструкції приєднанням водню по місцю розриву зв'язків. Паралельно-послідовний процес термічної деструкції і гідрування продуктів, що утворюються з вугілля, дозволяє у кінцевому рахунку перевести в рідкий стан якнайбільшу частину органічної маси вихідного вугілля з мінімальним утворенням твердих і газоподібних продуктів.

У світлі сказаного стає зрозумілою причина того, що найменш термостійкі – спорові речовини вугілля, які побудовані з елементарних структурних одиниць із великою часткою довгих і розгалужених бічних ланцюгів, утворюють уже при низьких температурах велику кількість дисоційованих фрагментів молекул, що гідруються в момент дисоціації, набувають граничного характеру і, мало піддаючись полімеризації і поліконденсації, дають високий вихід олій.

На противагу цьому, найбільш термостійкі – інертизовані компоненти вугілля з елементарними структурними одиницями, побудованими з висококонденсованих вуг-

лецевих сіток із малою часткою коротких бічних ланцюгів, поведуться в умовах гідрогенізації інакше: деструкція їх відбувається при вищій температурі, а невелика кількість атомних угруповань, гідруючись, здатна утворити лише дуже малу кількість рідких продуктів (олій).

Перетворення вітренив вугілля протікає за такими ж схемами і, у залежності від ступеня метаморфізму, може розглядатися за аналогією або зі споровими, або з фюзеновими речовинами.

Поведінка сапропелітового вугілля при деструктивній гідрогенізації, вихід і характер продуктів, що утворюються, визначаються особливостями молекулярної будови органічної маси. Порівняно невисока термічна стійкість органічної маси сапропелітів і великий вміст у них водню сприяють інтенсивному протіканню процесів термічної деструкції і гідрування, тим більше, що типові сапропеліти не мають ароматичних структур. Усе це пояснює звичайно високий вихід рідких продуктів при деструктивній гідрогенізації сапропелітового вугілля.

Важливо підкреслити, що термічна деструкція вугілля і гідрування продуктів, що утворюються при цьому, відбуваються не тільки на звичайних умовах промислової гідрогенізації (температура 380-550°C) і не тільки в початковій її стадії, але і тоді, коли рідкі продукти (олії) при обробці воднем під тиском і в умовах нагрівання до більш низької температури (250-380°C) ще зовсім не утворюються.

Гідрогенізація є універсальним методом переробки твердого палива на рідкі продукти і газ. При гідрогенізації вугілля під тиском водню найбільш ефективно вирішується основне завдання перетворення твердого палива на рідкі продукти, що полягає в зменшенні середньої молекулярної маси і збільшенні вмісту водню в продуктах переробки вугілля, а також досягається максимальний вихід рідких продуктів в порівнянні з іншими методами. Технологія гідрогенізації в порівнянні з іншими методами малоопераційна і маловідходна, може бути здійснена на установках великої потужності, сумірної з потужністю нафтопереробних підприємств. Термічний ККД гідрогенізації вугілля істотно вищий, ніж при інших методах переробки і досягає 56 % в порівнянні з 40-45 % при газифікації вугілля і синтезі з газу моторного палива.

Науково-дослідні роботи в галузі гідрогенізації вугілля мають майже 100-річну історію. У ряді країн (Німеччина, Англія, СРСР і ін.) тривалий час функціонували промислові установки гідрогенізації кам'яного і бурого вугілля, переробці вугільних смол на моторне паливо.

В останні роки інтенсивно проводяться дослідження, спрямовані на вдосконалення технологій гідрогенізації вугілля з метою зниження тиску водню та інтенсифікації процесу. У Росії побудовано експериментальне виробництво СТ-5 для переробки 5 т вугілля на добу. В основу виробництва покладено процес гідрогенізації вугільно-олійної пасти під тиском водню до 10,0 МПа в присутності залізо-молібденового катализатора при температурі близько 400°C (процес Інституту горючих копалин – ІГК).

На основі великого експериментального матеріалу нині доведено, що вугілля з доброю гідрованістю містить від 65 до 85%  $C^{daf}$ , понад 5%  $H^{daf}$ , має вихід летких  $V^{daf}$  понад 30%, зольність 10-12 % і менше, показник відбиття вітриніту 0,35 – 0,95%.

У 1930-1940 роки в деяких країнах, що не мали власних запасів нафти (переважно в Німеччині) деструктивна гідрогенізація вугілля і смоли набула промислового

поширення. У Німеччині було побудовано 15 гідрогенізаційних заводів, що переробляли 6 млн. т сировини на рік. При переробці вугілля на цих заводах вихід моторного палива досягав 55%, газоподібних вуглеводнів 30%, води – до 10%, а непрореагований залишок складав біля 5% ОМВ. Багатоступінчаста схема давала можливість переробляти практично будь-яку сировину, але, значна кількість рівнів ускладнювала процес і збільшувала витрати.

Проводячи направлену гідрогенізацію, тобто змінюючи параметри процесу (тиск, температуру, тривалість, вид каталізатора), з одного і того ж вугілля можна отримувати різні види палива (бензин, дизельне і котельне), а також цінну сировину для хімічної промисловості (феноли, ароматичні вуглеводні).

При гідрогенізації бурого вугілля в процесі ІГК вихід рідких олієподібних продуктів змінюється від 55 до 80%, гідрогенізації кам'яного вугілля – від 70% для молодого вугілля до 5% на сухий беззольний залишок для антрацитів.

Вихід і склад продуктів деструктивної гідрогенізації ТГК залежить також від технологічних умов проведення процесу. При підвищенні температури до 400 °С збільшується глибина перетворення ТГК, однак подальше зростання температури, до певного для кожного виду ТГК рівня, приводить до збільшення газоутворення і витрат водню. При підвищенні температури процесу в рідких продуктах росте вміст фенолів, азотистих сполук і ароматичних вуглеводнів.

Зі зростанням тиску збільшується вихід рідких і газоподібних продуктів, що супроводжується підвищенням витрат водню і зменшенням вмісту фенолів. Збільшення тривалості процесу веде до збільшення глибини перетворення органічної маси, проте при дуже тривалому часі зростає вихід газоподібних продуктів за рахунок руйнування рідких.

Оскільки при гідрогенізації ТГК протікає велика кількість різних хімічних реакцій, то каталізатор повинен бути складним.

У більшості випадків каталізатори при гідрогенізації зазнають хімічних перетворень, змінюється валентність металів, оксиди перетворюються на сульфіди і ін. Каталізаторами деструктивної гідрогенізації ТГК є метали і сполуки металів змінної валентності, наприклад, залізо, молібден, вольфрам.

Зі збільшенням ступеня подрібнення ТГК росте глибина перетворення ОМВ внаслідок рівномірного і повного розподілу каталізатора, створення сприятливих умов для транспорту водню до реакційної поверхні і видалення продуктів реакції.

Великий інтерес останнім часом виявляється до процесу "термічного розчинення" вугілля, який спочатку розглядався як перша, допоміжна стадія деструктивної гідрогенізації вугілля. Розчинення здійснюють в різних органічних речовинах при атмосферному або підвищеному тиску. Кількість речовин, які переходять в розчин, в значній мірі залежить від природи ТГК, властивостей розчинника і параметрів процесу. Вихід екстракту зростає з підвищенням температури кипіння розчинника і при роботі під тиском. У ряді випадків процес здійснюють під тиском водню. Оптимальною температурою є критична температура кипіння розчинника.

По мірі вуглефікації ТГК розчинність знижується. Сапропеліти мають максимальну розчинність. За розчинністю інгредієнти вугілля розташовуються в ряд: вітрен, кларен, дюрен, фюзен. Суміш тетраліну, фенолу і нафталіну (1:1:1) має максимальну розчинюва-

льну здатність. Оптимальна температура розчинення для більшості ТГК знаходиться в межах 380–450°C, тиск 2–15 МПа, тривалість процесу 20–60 хв.

Більшість дослідників вважає, що розчинення вугілля є процесом деполімеризації його органічної маси під дією розчинника і температури, а іноді і мінеральної частини, яка може каталізувати цей процес.

Органічна маса вугілля (ОМВ) є термодинамічно нестійкою природною речовиною полімерного характеру, нерегулярної просторової будови, структурні одиниці якої представлені в основному комплексами самоасоційованих утворень (мультимерів). Висока реакційна здатність вугілля визначається наявністю неміцних хімічних і слабких міжмолекулярних зв'язків (типу водневих), а також нестабільних радикалів. Руйнування таких зв'язків для отримання низькомолекулярних, розчинних сполук необхідно здійснювати одночасно з передачею їм водню від донорів-розчинників або з газової фази після активації (атомізації) відповідними каталізаторами.

Внаслідок специфічних особливостей хімічної будови органічної маси вугілля на молекулярному рівні при її нагріванні і деструкції насамперед протікають процеси, що супроводжуються утворенням так званих вторинних структур. Ці перетворення носять радикально-ланцюговий характер, протікають з високими відносними швидкостями і закінчуються при температурах 300–400°C.

Перетворення на рідкі продукти “вторинних структур”, що мають переважно ароматичні фрагменти, неминуче пов'язане з необхідністю подальшого застосування високого тиску водню і з втратами органічної речовини у вигляді газоподібних сполук, що утворюються при деструкції конденсованих ароматичних фрагментів. Присутність в реакційній суміші розчинників-донорів водню і каталізаторів, які сприяють активації молекулярного водню, перешкоджає протіканню вказаних небажаних перетворень і приводить до максимального перетворення вугілля на рідкі продукти.

## 25. Енерготехнологічна переробка твердих горючих копалин

Сьогодні значну частину ТГК використовують як джерело тепла, спалюючи їх в різних топках і установках. В умовах зростання потреб у сировині для хімічної, металургійної та інших галузей промисловості внаслідок зменшення запасів нафти і природного газу все більш актуальним стає комплексне використання ТГК з отриманням з них як теплової енергії, так і цінних хімічних продуктів.

Мінеральна частина ТГК також є цінною сировиною для виробництва будівельних матеріалів, добрив і інших важливих продуктів.

Міра використання тепла (тобто енергетичний ККД) в більшості технологічних процесів переробки палив складає в середньому не більше 50%, в зв'язку з витратою великої кількості тепла на нагрівання сировини, апаратури, продуктів. Міра використання тепла в енергетичних установках істотно вища і перевищує 85%.

При комплексній переробці палива, тобто при поєднанні процесу отримання теплоносія (наприклад, водяної пари) спаленням частини палива або частини продуктів його термічної переробки з технологічними процесами, які потребують витрат тепла (піроліз і інше), сумарний енергетичний ККД може бути підвищений при одночасному отриманні продуктів, які мають великий попит.

Метод комплексного використання ТГК шляхом комбінування технологічних процесів з енергетичними, спрямованими на отримання енергоносія, одержав назву енерготехнологічної переробки палива.

Розрахунки показали, що електростанції і котельні промислових підприємств в основних промислових районах країни витрачають стільки твердого палива, що з нього можна було б виділити близько 10 млрд. м<sup>3</sup> газу (в перерахунку по теплоті згоряння природного газу) і понад 2 млн. т легкої смоли, придатної до переробки. Для цього необхідне широке впровадження енерготехнологічних схем, при яких паливо перед спаленням зазнало б термічної переробки з отриманням смол, газів та інших цінних хімічних продуктів.

Сучасні потужні топкові пристрої для спалення дрібнозернистого палива в енерготехнології треба поєднувати з інтенсивними процесами термічної переробки. Це означає, що, по-перше, потрібно забезпечити високу продуктивність установок для попередньої термодеструкції ТГК, а по-друге, що сировинна база повинна бути заснована на використанні дрібнодисперсного палива. При цьому необхідно досягти під час піролізу максимального виходу рідких продуктів високої якості, для чого розроблені нові способи термічної деструкції ТГК.

Науковою основою таких процесів є встановлені раніше закономірності утворення парогазових продуктів піролізу при різних швидкостях нагрівання палива. Збільшення швидкості сприяє підвищенню виходу смол і поліпшенню їх якості – зниженню вмісту в них високомолекулярних висококиплячих фракцій.

Для прискорення нагрівання палива необхідно здійснювати процес шляхом безпосереднього контакту палива з теплоносієм, який може бути як газоподібним, так і твердим. Перевага такого теплоносія в тому, що він легко транспортується, добре перемішується з паливом і легко нагрівається до необхідної температури. Однак при безпосередньому контакті з дрібнодисперсним паливом він виносить велику кількість пилу, який при охолодженні парогазової суміші потрапляє в смолу, що істотно знижує якість смоли і ускладнює технологію її переробки. Крім того, газ-теплоносій розбавляє газоподібні продукти термодеструкції, що приводить до зниження теплоти згоряння, а отже, цінності газу. При використанні твердого теплоносія виникають труднощі з транспортуванням і подальшим виділенням гарячого твердого залишку термодеструкції палива.

В Енергетичному інституті ім. Г. М. Кржижанівського в Москві розроблено кілька варіантів методу швидкісного піролізу для різних палив, який поєднує застосування обох теплоносіїв. Газовий теплоносій застосовують для нагрівання твердого теплоносія і для сушки палива, що переробляється, а власне швидкісний піроліз здійснюють твердим теплоносієм.

Найбільшою сировинною базою для енерготехнологічної переробки є буре вугілля Кансько-Ачинського басейну, для якого розроблено два способи термічної переробки: комплекс ЕТХ-175 з комбінованим теплоносієм потужністю понад 1 млн. т вугілля на рік (175 т/год.) і установка термоконтактного коксування в киплячому шарі ТККВ-300 потужністю близько 2 млн. т вугілля на рік (300 т/год.). Високий тепловий ККД (90%) забезпечується в ЕТХ-175 за рахунок замкненості схеми за основним циклом, що дозволяє утилізувати тепло побічних продуктів (табл. 2.38).

До складу ЕТХ-175 може входити установка для брикетування осмоленого коксиду і сепарованого дріб'язку з подальшим термоокисненням брикетів димовими газами, що містять 10% кисню при температурі 200°C. У цьому випадку може бути отримане брикетоване бездимне висококалорійне паливо для комунально-побутових потреб. Відходами ЕТХ-175 є нетоксичні димові гази і фенольна вода в кількості 7,5 т/рік, що спалюється в топці котла.

Таблиця 2.38 – Основні продукти ЕТХ-175

Продукт	Теплота згоряння, МДж/кг	Вихід, % від початкового, т/год.
Осмолений кокс	28,0	68,5 (39,1)
Легка смола	41,9	2,9 (1,6)
Газ	20,4	18,4 тис. м <sup>3</sup> /год.

Метод термічної переробки в киплячому шарі твердого теплоносія (ТККВ) передбачає підтримання в реакторі температури 540°C, а в коксонагрівачі – 680°C, або високотемпературний варіант з температурами в реакторі 750-830°C, в коксонагрівачі – 850-950°C.

Енерготехнологічна схема комплексного використання горючих сланців передбачає термічну переробку сланців в агрегаті УТТ (установка з твердим теплоносієм) з отриманням малосірчистого масла і висококалорійного напівкоксогового газу. При переробці прибалтійських сланців за цією схемою отримані основні продукти (таблиця 2.39) та перегріта водяна пара з температурою 400°C і тиском 3,9 МПа.

Вузьким місцем методів енерготехнологічної переробки палив є відсутність на сьогодні способу глибокої хімічної переробки смол з виділенням із них різних хімічних сполук.

Одним із шляхів комплексної енерготехнологічної переробки молодого бурого вугілля є вилучення з нього гірського воску і гумінових кислот з подальшим брикетуванням без зв'язувальних речовин. Представляє інтерес процес, що передбачає попереднє вилучення з бурого вугілля гірського воску методом екстракції і подальше брикетування залишкового вугілля з поєднанням технологічних операцій дроблення і сушки.

Таблиця 2.39 – Продукти переробки прибалтійських сланців

Продукти	Теплота згоряння, МДж/кг	Вихід, кг/т сланцю
Рідке котельне паливо	37,0	90
Рідке моторне паливо	39,0	40
Напівкоксний газ	46,1	46,2
Газовий бензин	41,2	7,9

У Інституті фізико-органічної хімії та вуглехімії НАН України ( м. Донецьк), який є головною організацією в Україні з досліджень способів переробки вугілля, проводяться дослідження з різних аспектів процесу гідрогенізації вітчизняного бурого, «солоного» і кам'яного вугілля. Визначено раціональні параметри процесів, способи модифікації вугілля з метою підвищення виходу рідких продуктів, встановлена можливість гідрогенізації модифікованого вугілля при тиску водню 3-5 МПа. Виявлені відмінності в механізмі гідрогенізації при зрідженні вугілля «зв'язаним» і вільним вугле-



цем. Перший процес здійснюється в більш м'яких умовах у присутності лугів та феросплавів. Показано, що довгополуменеве вугілля Північного Донбасу та деякі різновиди газового вугілля Західного Донбасу, яке має підвищений вміст натрієвих та калієвих солей, можуть бути сировиною для одержання синтетичного рідкого палива та хімічної продукції. Довгополуменеве вугілля зріджується з високою конверсією без каталізаторів. Ступінь конверсії бурого і довгополуменевого вугілля корелює з вмістом у ньому сірки і заліза. При гідрогенізаційному зрідженні газового вугілля необхідно використовувати каталізатори. Як каталізатори рекомендовано різні залізовмісні промислові відходи.

Встановлено також, що чутливість вугілля в процесі гідрогенізації до каталізатора різна. Це, ймовірно, зумовлено відмінністю в будові і складі органічної маси і складі мінеральних домішок. Велике різноманіття характеристик як ОМВ вугілля, так і мінеральних домішок практично виключають можливість єдиного універсального каталізатора процесу гідрогенізації.