**Содержание**

Введение 3

1. Происхождение углей 4

2. Источники образования твёрдых горючих ископаемых 5

3. Стадии превращения органических веществ 7

4. Петрографическая характеристика углей 9

5. Классификация углей 11

6. Основные угольные бассейны страы 14

Литература 15

#

#

# Введение

Практически невозможно установить точную дату, но десятки тысяч лет назад человек, впервые познакомился с углём, стал постоянно соприкасаться с ним. Так, археологами найдены доисторические разработки залежей углей. Известно, что с каменным углём люди были знакомы в период древней культуры, но факты об его использовании отсутствуют. Позже, в Риме, предпринимались пути использования его, но лишь во времена Аристотеля появилось описание некоторых других свойств угля, а в 315 г. до н. э. его ученик описывает уголь как горючий материал и называет его «антраксом» (позже появилось название «антрацит»).

# 1. Происхождение углей

наука о генезисе твёрдых горючих ископаемых на основании многочисленных фактов (обнаружение в угольных пластах отпечатков листьев, коры, стволов деревьев, спор и т. д., использование изотопного метода анализа) неоспоримо доказала и обосновала теорию об их органическом происхождении. Вместе с тем сложность природных процессов углеобразования и влияния на эти процессы таких факторов, как климат, условия среды отложения, температура, давление и др., привели к выделения химических, микробиологических и геологических аспектов теории генезиса. До сих пор нет единого мнения о том, какие компоненты органических веществ являются исходным материалом при образовании различных углей, нет единой схемы и его генетических преобразований. Предполагают, что общая схема имеет вид:

Исходный органический материал

Торф

Бурый уголь

Каменный уголь

Антрацит

Графит

1

2

3

4

5

6

Высказывались соображения, что генезис твёрдых горючих ископаемых описывается:

1. последовательно протекающими стадиями 1→2→3→4→5→6
2. превращением исходного органического материала 1→2, 1→3→4→5→6 и 1→4→5→6.

# 2. Источники образования твёрдых горючих ископаемых

Палеографические условия геологических эпох определяли возникновение органических веществ, их развитие, накопление и различные преобразования.

Известно, что в состав растений входит целлюлоза, гемицеллюлоза, лигнин, смолы, воски, жиры, белки, углеводы, пектиновые вещества. Вполне вероятно, что состав этих компонентов и их соотношение в древних растениях различного вида и в зависимости от палеографических условий геологических эпох претерпевал определённые изменения. Тем не менее, многочисленные исследования позволили установить, что роль различных частей современных растений и механизма их превращения в условиях углефикации существенно не отличается от роли растений ранних геологических эпох. В табл. 1 приведен элементный состав основных компонентов растений, участвующих в углеобразовании.

Таблица 1

Элементный состав углеобразующих компонентов растений (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Компонент | С | Н | О | Компонент | С | Н | О |
| Воски | 81 | 13,5 | 5,5 | Белки\* | 53 | 7 | 22 |
| Смолы | 79 | 10 | 11 | Целлюлоза | 44 | 6 | 50 |
| Жиры | 76-79 | 11-13 | 10-12 | Пектины | 43 | 5 | 52 |
| Лигнин | 63 | 6 | 31 |  |  |  |  |

В состав восков помимо сложных эфиров высокомолекулярных жирных кислот и высших алифатических спиртов входят кислоты С24 – С34, спирты С24 – С34 и иногда углеводы. Растительные воски являются твёрдыми веществами, способными сохранять свой состав и свойства не подвергаться изменениям под действием микроорганизмов. Благодаря их высокой стойкости они встречаются в неизменном состоянии в составе бурых углей.

Смолы состоят из сложных эфиров кислот с одноатомными спиртами. Благодаря ненасыщенной полиизопреновой структуре они способны полимеризоваться и окисляться, что снижает их растворимость, повышает молекулярную массу, превращает в неплавкие соединения. Жиры – сложные эфиры высокомолекулярных насыщенных и ненасыщенных кислот и глицерина. Интересно отметить, что наземные исходные соединения содержат ненасыщенные кислоты С18 – С22 и насыщенную кислоту С16, тогда как среди морских источников углеобразования преобладают непредельные кислоты С16 – С22. Жиры легко гидролизуются, изменяются под воздействием микроорганизмов, нагревания и др., а непредельные кислоты – окисляются с образованием полимеров.

Белки являются высокомолекулярными веществами, обладающими коллоидными свойствами. Содержание их в бактериях, водорослях и древесных растениях достигает соответственно 80, 25, 1 – 10 %. Белки гидролизуются с выделением аминокислот, которые связываются с содержащимися в растениях моносахаридами.

Целлюлоза (С6Н10О5) относится к классу углеводов с регулярной линейной структурой, обладает сложным составом и молекулярной массой от десятков тысяч до нескольких миллионов. Будучи весьма стойкой к воздействию давлений и температуры, целлюлоза сравнительно легко подвергается воздействию ферментов. Гемицеллюлозы являются углеводными соединениями, которые легко подвергаются гидролизу и растворяются в кислотах и щелочах. Это гетерополисахариды, образующие при гидролизе в отличии от целлюлозы не глюкозу, а манозу, фруктозу, галактозу и уроновые кислоты.

Пектиновые вещества повышают механическую прочность стенок растительных клеток, они состоят из остатков D-галактуроновой кислоты, способных легко гидролизоваться минеральными кислотами. Карбоксильные группы в этих остатках находятся в виде солей магния и кальция, а также в виде метиловых эфиров. Прочность клеток высших растений объясняется также присутствием в их составе лигнина, который в отличии от целлюлозы не подвергается гидролизу, стоек к воздействию химических реагентов, нерастворим в воде и органических растворителях. Лигнин является полимером нерегулярного строения, в состав которого входят ароматические и жирноароматические фрагменты. Кислород присутствует в виде карбоксильных и гидроксильных групп, ароматические ядра содержат метокси-группы и связаны между собой пропильными группами. Молекулярная масса лигнина колеблется от 700 до 6000, его высокая химическая стойкость обусловлена накоплением гуминовых кислот.

Таким образом, можно предполагать, что в результате процессов углеобразования появляются химически стойкие компоненты, а менее стойкие участвуют в этих процессах как полупродукты распада.

# 3. Стадии превращения органических веществ

болота являются наиболее благоприятными местами для накопления и переработки органических продуктов в торф. Заболачивание водоёмов происходит различными путями, и зависит от рельефа дна и берегов, проточности воды и т. д. Как в тропической, так и в умеренных зонах болота делятся на верховые и низинные. Верховые образуются при условии превышения количества годовых атмосферных осадков над объёмом испарения и характеризуется недостатком питательных веществ для растений. Низинные болота имеют пологие берега, заросшие тростником и камышами, покрыты плавающими и подводными растениями. Их происхождение связано с понижением рельефа и они распространены в основном в северных областях. При умеренном климате годовой прирост торфа в низинных болотах составляет 0,5 – 1,0 мм, а на верховых 1 – 2 мм.

Угольные пласты характеризуются следующими основными характеристиками:

1. тип отложений: автохтонный (autos – сам, chtnon – земля) образуется на месте отмирания первичных организмов, аллохтонный – из перемещённых органических остатков и характеризуется повышенным содержанием в углях минеральных примесей.
2. условия отложения. Состав и свойства угля зависят от условий отложения торфа в пресноводных, озёрных или солоноватых морских водах. При воздействии морской воды в битуминозных углях повышается содержание серы, азота, водорода, летучих. Известковые воды способствуют уменьшению кислотности торфа. В аэробных условиях совместное действие кислорода и кальция ускоряет разложение. Большинство обогащённых кальцием углей отличается высоким содержанием серы и пирита, что объясняется высокой активностью бактерий.
3. В зависимости от содержания питательных веществ болота подразделяются на эвтрофные, мезотрофные и олиготрофные. Низинные болота, питающиеся насыщенными питательными веществами подземными водами, являются эвтрофными, их растительность более пышная и разнообразная. Верховые болота олиготрофны, в них образуется кислый торф с низким содержанием минеральных веществ, и соответственно уголь с малым количеством золы.
4. жизнедеятельность бактерий зависит от кислотности торфа. Торф верховых болот имеет рН = 3,3 – 4,6, а низинных 4,8 – 6,5. степень кислотности зависит от притока воды, типа основания болота, поступления кислорода и концентрации гуминовых кислот. Бактерии хорошо развиваются при рН = 7,0 – 7,5, поэтому чем кислее торф, тем меньше в нём бактерий и лучше сохраняется структура исходных растений.
5. Температура торфа. Разложение торфа зависит от температуры, так как в тепле бактерии проявляют повышенную активность. Так при 35 – 40 0С бактерии разлагают целлюлозу с наибольшей скоростью.
6. Окислительно-восстановительный потенциал. Жизнедеятельность бактерий зависит от потенциала. Процессы превращения остатков органических соединений при свободном доступе кислорода (аэробные условия) и воды аналогичны медленному горению и называются тлением. Гумификация (перегнивание) характеризуется недостаточным доступом воздуха (анаэробные условия) и влаги. Этот процесс приводит к накоплению зауглероженного остатка (гумуса), часть которого может растворяться в воде. Превращение органических веществ в условиях избытка влаги и отсутствия кислорода широко распространено в природе и называется оторфением; оно приводит к появлению твёрдых гумусовых продуктов. Образование сапропелей из водорослей и планктона протекает в отсутствие кислорода под слоем воды (восстановительные реакции) и известно как процессы гниения, или гнилостного брожения.

Превращение органических веществ в торф происходит в результате протекающих химических реакций и деятельности бактерий, поэтому называется биохимической углефикацией. Превращение торфа через стадию бурых углей в антрациты называется углефикацией. Степень углефикации характеризуется уплотнением (повышением плотности), изменением содержания С, О, Н и выхода летучих. Процесс углефикации ускоряется с ростом температуры и глубина его зависит от времени; давление замедляет химические реакции, протекающие при этом.

# 4. Петрографическая характеристика углей

результаты петрографического исследования углей (от греческого petros – камень, grapho – пишу) позволяют установить природу исходных органических материалов, их генезис, классификацию ТГИ и выбор рационального использования в народном хозяйстве. В настоящее время петрографические исследования углей широко применяются при разведочных и поисковых работах, а петрографические характеристики являются обязательными при утверждении запасов. Так, в результате исследования углей установлено, что они не являются гомогенным веществом. Мецералы (macerare – размягчать) не обладают кристаллическим строением, различаются по химическому составу и физическим свойствам. В углях обнаружены превращённые частицы растительного и животного происхождения (например, водоросли, пыльца, споры, кутикулы, смоленые тельца), которые получили название форменных элементов. Другие вещества, которые претерпели более глубокие изменения не могут быть отнесены к каким-либо определённым исходным веществам, называют основной массой, которая в тонких шлифах разделяется на прозрачную и непрозрачную (опакмассу).

Все мацералы делятся на три группы – витринит, экзинит (липтинит) и инертинит, причём в основе объединения оп группам лежит присущий им химический состав, происхождение и свойства.

Чаще всего встречаются ассоциации мацералов, причём такие сочетания называются микролитотипами. Последние подразделяются на моно-, би- и тримацеральные; при их отнесении к той или иной группе действует «правило 5%»: примесь нетипичных мацералов не должна превышать 5 % на полированной поверхности 50×50 мкм. Разновидности литотипов углей можно различить невооруженным глазом. Витрен – блестящий, кларен – полублестящий, дюрен – матовый и фюзен – волокнистый уголь. Сапропелевые угли в отличии от гумусовых не содержат слоистостей, однородные по составу и более прочные. Они делятся на кеннельские угли и богхеды.

Витриниты являются основным компонентом типичных блестящих углей; они образуются из лиственных и древесных тканей в основном за счёт углефикации лигнина и целлюлозы. Широкое распространение витринита в твёрдых горючих ископаемых, однородность его состава, физических и химических характеристик обусловили широкое применение его для определения степени и возраста углефикации при сопоставлении различных отложений. По сравнению с группой экзинита витринит содержит меньше водорода и больше кислорода, в его структуру входят алифатические и ароматические фрагменты. Содержание ароматических структур с возрастом органической массы угля увеличивается от 25 до 65 %, доля летучих достигает 35 – 40 %, а смол полукоксования – 12 – 14 %.

Экзинитная группа содержит остатки сине-зелёных водорослей (алгинт), спор и пыльцы (споринит), полимеризованные смолы или углеводороды, жиры, кутикулы листвы и растений (кутинит), воскообразный эпидермис. Полимеризованные продукты пропитывают древесные ткани или минералы, образуя резенит или диффузный полимеризованный битум. При разложении экзинита выделяется 60 – 90 % летучих веществ, 40 – 50 % смол полукоксования; он практически не растворим, молекулярная масса ≈ 3000, в основе структуры – ассоциированные нафтеновые и ароматические гетероциклические системы.

Группа инертита включает фюзенит (древесный уголь после пожаров или обугливания), окисленные остатки, грибки, полимеризованные смолы или углеводороды. Элементный состав фюзенита разнороден; он содержит много гидроксильных групп и ароматических ядер, выделяет 8 – 20 % летучих, до 4 % смолы полукоксования.

Витринит при 380 – 450 0С «плавится» и затем образует вспученный кокс. Экзинит также обладает некоторыми коксующимися свойствами. Мацералы группы инертита обладают низкой химической активностью, которая незначительно меняется при метаморфизме. Отличаясь высоким выходом летучих, витринит определяет коксуемость углей, а экзенит характеризует пластические свойства углей. Подбирая состав шихт из отдельных мацералов в определённом соотношении, можно значительно расширить сырьевую базу для производства кокса.

Для изучения физических и химических свойств петрографических ингредиентов их необходимо выделить из угольной массы. Витрен, фюзен, дбрен и кларен можно разделить вручную, особенно в молодых углях; в зрелых каменных углях трудно отделить кларен от дюрена. Другой метод заключается в растирании угольного вещества. При этом наименее твёрдый дюрен переходит в мелкие классы. Концентраты ингредиентов можно получить разделением их в жидкостях с различной плотностью.

# Классификация углей

Рациональное использование твёрдых горючих ископаемых в народном хозяйстве возможно при наличии классификации, учитывающей весь комплекс физических, химических и технологических свойств. Однако, несмотря на многолетние работы в этой области, до сих пор не существует единой промышленно-генетической классификации.

В соответствии с американской классификацией угли разделяют на несколько классов, отличающихся содержанием влаги и летучих, а также теплотой сгорания. В основе классификации Грюнера лежит элементный состав, отношение О/Н, плотность, выход и состав кокса. Близкой к ней является классификация Брокмана, основанная на сопоставлении данных о естественной влажности, элементном составе, плотности, выходе и свойствах кокса. Немецкий палеоботаник Потонье создал первую генетическую классификацию твёрдых горючих ископаемых всех видов. В основе её было деление минералов, образованных из живых организмов. Минералы, названные биолитами, он разделил на негорючие – акаустобиолиты и горючие – каустобиолиты. Каустобиолиты были разделены на три подгруппы: гуммиты (из многоклеточных растений), сапропилиты (из водорослей и планктона) и липтобиолиты (из устойчивых частей растений). К сожалению, современные методы исследования твёрдых горючих ископаемых не позволяют чётко установить взаимосвязь между их происхождением, свойствами и направлением использования в народном хозяйстве. Это объясняется тем, что из одного исходного органического материала в зависимости от глубины и условий превращения могут образовываться топлива различных видов. Г. Л. Стадников в основу разработанной им естественной классификации положил взаимосвязь между происхождением, физико-химическими свойствами исходного материала и стадиями их превращения. Он пришёл к выводу, что помимо сапропилитовых и гумусовых углей существуют угли смешенных классов – гумусо-сапропилитовые и сапропилито-гумусовые, а исходная органическая масса претерпевает три стадии физико-химических превращений: торф, бурый и каменные угли. Следует отметить, что классификация Г. Л. Стадникова не включает все твердые горючие ископаемые (например, липтобиолиты) и не может быть использована для их промышленной оценки.

По генетической классификации Ю. А. Жемчужникова угли подразделяются на две группы, каждая из которых состоит из двух классов:

Таблица 2

Генетическая классификация твёрдых горючих ископаемых по Ю. А. Жемчужникову

|  |  |
| --- | --- |
| Первая группа. Гумолиты – высшие растения | Вторая группа. Сапропелиты – низшие растения и животный планктон |
| I класс – гумиты (лигнино-целлюллозные, смолы, кутиковые элементы) | III класс – сапропилиты (сохранены водоросли и планктонные остатки) |
| II класс – липтобиолитовые (смолы, кутиковые элементы) | IV класс – сапроколлиты (водоросли превратились в бесструктурную массу) |

В классификации Жемчужникова, в отличии от классификации Потонье, рассматривается вероятность образования гумитов и липтобиолитов из одних исходных материалов, но при различных условиях. Позднее А. И. Гинзбург включил в классификацию условия превращения исходного органического материала. И. И. Аммосов в своей классификации показал связь процессов образования углей различных типов с исходными материалами. С. М. Григорьев предложил классификацию горючих ископаемых, основанную на содержании С, Н и О. Н. М. Караваев использовал данные об элементном составе (в атомных долях) в атомном отношении Н/С. Это позволило вывести закономерность в процессах превращения видов топлива. Более общая генетическая классификация, учитывающая происхождение и глубину химических превращений твёрдых горючих ископаемых, была разработана С. Г. Ароновым и Л. Л. Нестеренко.

Таблица 3

Классификация углей по Аронову и Нестеренко

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Класс угля | Стадии химической зрелости |
| торфяная | буроугольная | каменноугольная | антрацитовая |
| I | Гуммиты (пре­имущественно из высших растений) | Торф | Бурые угли зем­ли­стыеПлотные (блес­тя­щие, матовые, полосчатые)Лигниты | Каменные угли однородные (блес­тящие, осажистые)Неоднородные (полублестящие, матовые)Полосчатые | Антрациты |
| II | Липтобиолиты:из восков и смол высших растенийиз других фор­менных элемен­тов выс­ших рас­­­тений | Фахтелит (восковой)Копалы (смоляные)Фимменит (пыль­цевой) | Пирописсит (вос­ковой)Янтарь (смоля­ной)Подмосковные (спо­ровые)Тасманит (споро­вый)«Бумажный» под­мос­ковный уголь (кутикуловый)Барзасский листовой | Рабдописсит (смо­ля­ной). Ткибуль­ский смоляной уголь. Конкреции смол в каменных углях.Кутикулит иркут­ский. Липтобиоли­ты среди кизеловск­их (лысвенских) каменных углей (споровые) КеннелиЛопинит (споро­вый) | – |
| III | Сапропилиты (из низших растений и животного планк­то­на):собственно сопропилиты (отруктурные)сапропелиты (бесструктурные) | СапропельБалхашитКуронгитСапроколлы | БогхедыТорбанитМарагунитКасьянитЧеремхитХахарейскийМатаганский | Уголь из ЛюгауКеннелиБогхеды среди донецких углей | – |
| IV | Особые твёрдые горючие иско­паемые | – | Барзасские углиГагатыГорючие сланцы | – | – |

Указанные выше научные классификации дают возможность выявить зависимость между природой исходного органического материала, условиями его превращения и видом образовавшегося топлива. Между тем возникает необходимость в разработке единой промышленно-генетической классификации, позволяющей квалифицированно определять возможность промышленного использования твердого топлива всех типов. Первые технические классификации были основаны на учёте выхода летучих веществ и внешнего вида остатка коксового королька.

В настоящее время приняты бассейновые классификации, основанные на 17 действующих стандартах, причём основными являются следующие: Vdaf – выход летучих веществ в расчете на сухую беззольную массу, %; Y – толщина пластического слоя для каменных углей, мм; Wr – содержание рабочей влаги в бурых углях, % (масс.). В некоторых классификациях каменных углей учитывается индекс Pora – RI, а для бурых углей – выход смолы полукоксования в расчёте на сухую беззольную массу Tskdaf (%) и высшая теплота сгорания сухого беззольного топлива (кДж/кг).

# 6. Основные угольные бассейны страы

Петрографический состав углей формируется в зависимости от условий углеобразования и состава растительности. Девонские угли представлены кутикуловыми липтобиолитами (Барзасское месторождение), нижнекарбоновые угли в значительной степени состоят из оболочек микро- и макроспор (Кизеловский и Подмосковный бассейны), угли Вестфальской провинции образованы из лигнино-целлюлозных остатков и содержат более 75 -80 % витринита и до 10 – 12 % фюзенита (Донецкий бассейн). Угли Тунгуской провинции содержат до 30 – 40 % фюзенита (Кузнецкий и Тунгусский бассейны). Нижнепермские угли этих же бассейнов образовались главным образом из древесины в условиях фюзинизации тканей (содержание фюзенита 50 – 60 %). В отличие от Нижнепермских, в углях Верхнепермского месторождения, образованных из лиственных тканей, преобладают витриниты. Среднеазиатские угли содержат до 60 – 70 % фюзенита, тогда как в углях Канско-Ачинского и Иркутского бассейнов их содержание не превышает 10 %.

Витринитовые угли в СССр составляли 65 % от суммарных запасов, фюзенитовые и микринитовые – 32 %, лейптинитовые и сапропелитовые – 3 %.

Таблица 4

Каменные угли СССР

|  |  |
| --- | --- |
| Бассейн | Месторождение |
| Львовско-Волынский | ВолынскоеМежреченское |
| Карангадинский | Карангадинское |
| Экибастузский | То же |
| Донецкий |  |
| Кузнецкий | КузнецкийГорловинский |
| Печорский |  |
| Кизеловский |  |

Таблица 5

Бурые угли СССР

|  |  |
| --- | --- |
| Бассейн | Месторождение |
| Канско-Ачинский | Ирша-БородинскийИтатскийНазаровсийБерезовсий |
| Подмосковный  |  |

Многочисленные месторождения углей расположены в районах Дальнего Востока.

# Литература

1. Химия и переработка угля/ Под ред. д-ра х. н. проф. В. Г. Липовича. – М.: Химия, 1988. – 336с.: ил.
2. Химическая технология твёрдых горючих ископаемых: Уч-к для вузов/ Под ред. Г. Н. Макарова и Г. Д. Харламповича. – М.: Химия, 1986. – 496 с.: ил.
3. Лебедев Н. Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза: Учебник для вузов 4-е изд., перераб. доп. – М. Химия, 1988. – 592 с.: ил.