



## Тема 6.

### Происхождение и классификация горючих ископаемых.

#### 6.1 Происхождение и классификация горючих ископаемых.

В настоящее время общепризнанно, что все твёрдые горючие ископаемые образовались в результате превращений остатков отмерших живых организмов, в первую очередь растительных. Состав и свойства ТГИ очень сильно зависят:

- от химического состава материнского вещества,
- геологического возраста месторождений,
- условий преобразования остатков растений в течение длительного времени.

Поэтому систематизация ТГИ может быть проведена с разных позиций:

- с точки зрения общей картины преобразования исходного растительного материала в природных условиях;
- химизма этих процессов или их геологии и т. д.

Уголь - это твердая, горючая горная порода которая образовалась из отмерших растений в результате их биохимических, химических и физических изменений. Кроме органических составляющих в угле всегда содержатся минеральные примеси, количество которых может достигать значений от 1 до 50 % (масс.). Превращение отмерших растений в уголь происходит в результате непрерывного процесса, в котором принято выделять две основные фазы:

- 1) гумификация - превращение отмерших растений в торф;
- 2) углефикация - превращение торфа последовательно в бурый, каменный угли и антрацит.

Углефикация подразделяется, в свою очередь, на две части.

1. Диагенез угля, в ходе которого торф превращается в бурый уголь под влиянием преимущественно биохимических превращений за счет жизнедеятельности микроорганизмов.
2. Метаморфизм, в течение которого бурый уголь под влиянием физических факторов - повышенной температуры и давления горных пород - превращается в каменный уголь и

антрацит. Характер и глубина диагенеза и метаморфизма угля определяются степенью углефикации (низшей, средней и высшей). табл. 1 [1].

Схема углеобразовательного процесса Таблица 1.

| Углеобразование                                                                            | Фазы        | Части       | Степень |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------|-------------|---------|
| Отмершие растения<br>↓<br>Торф<br>↓<br>Бурый уголь<br>↓<br>Каменный уголь<br>↓<br>Антрацит | Гумификация |             |         |
|                                                                                            | Углефикация | Диагенез    | Низшая  |
|                                                                                            |             | Метаморфизм | Средняя |
|                                                                                            |             |             | Высшая  |

Первичные превращения отмерших низших растений и остатков микроорганизмов называются сапропелеобразованием.

Сапропели - это продукт полимеризации ненасыщенных жирных кислот с образованием циклических многоосновных кислот, которые декарбоксилируются, давая сложные углеводороды циклического строения.

Дальнейшее преобразование торфов, сапропелей и первичных отложений липтобиолитов в угли происходит при погружении их в более глубокие слои земной коры и покрытия их минеральной кровлей (уменьшается влажность, снижается доступ воздуха). В этих условиях микробиологическая деятельность замедляется. Биохимические процессы гумификации сменяются геохимическими процессами углефикации до той или иной степени химической зрелости остаточного углеродистого материала.

Таким образом, физико-химические и технологические свойства угля связаны с его происхождением и природными условиями его преобразования. Параметры, характеризующие эти факторы, входят в различные классификации углей.

## 6.2 Элементный состав твёрдых горючих ископаемых

Превращение исходного растительного материала в ТГИ могут быть охарактеризованы с разных точек зрения. Если за основу этих превращений брать химическую интерпретацию, то необходимо обратиться к элементному и групповому составу растений-углеобразователей и проследить изменение исходного растительного материала при переходе от торфов к углям и антрацитам.

В табл.2 приведены данные среднего элементного состава ряда гумусовых ТГИ (гумитов) [1], а в табл. 3. средний элементный состав каустобиолитов [9].

**Средний элементный состав гумитов (% масс.)** Таблица 2.

| Элемент          | Горючее ископаемое |      |             |                |          |
|------------------|--------------------|------|-------------|----------------|----------|
|                  | древесина          | торф | бурый уголь | каменный уголь | антрацит |
| <b>С</b>         | 50                 | 55   | 70          | 85             | 96       |
| <b>Н</b>         | 6                  | 6    | 5           | 6              | 2        |
| <b>О + S + N</b> | 44                 | 39   | 25          | 9              | 2        |

По содержанию углерода в органическом веществе ТГИ можно приближенно оценить степень его углефикации.

**Средний элементный состав каустобиолитов** Таблица 3.

| Каустобиолиты       | Состав, % |          |              | Соотношение<br>C:H |
|---------------------|-----------|----------|--------------|--------------------|
|                     | <b>С</b>  | <b>Н</b> | <b>О+N+S</b> |                    |
| Антрацит            | 96        | 3        | 1            | 32                 |
| Каменный уголь      | 80        | 5        | 15           | 16                 |
| Бурый уголь         | 65        | 5        | 30           | 13                 |
| Сапропелитовые угли | 78        | 9        | 13           | 8,5                |
| Сланцы              | 77        | 8        | 15           | 9,6                |
| Нефть               | 85        | 13       | 2            | 6,5                |
| Природный газ       | 75        | 25       | 0            | 3                  |

Данные об элементном составе горючих ископаемых необходимы для составления материальных балансов их переработки, а также для определения теплоты сгорания при использовании горючих ископаемых в качестве топлива.

По данным элементного анализа определяют место горючих ископаемых в естественно-научных классификациях или направления их использования в промышленности.

Элементный анализ твёрдых горючих ископаемых включает определение углерода, водорода, кислорода, азота и серы.

### 3.1.3 Термины и определения.

**Рабочее состояние топлива (верхний индекс r)** - состояние топлива с таким содержанием влаги и зольностью, с которыми оно добывается или используется.

**Аналитическое состояние топлива (верхний индекс a)** - состояние топлива, характеризующееся подготовкой пробы, в которую включается размол до крупности зерен менее 0,2 мм (или до крупности, предусмотренной специальными методами анализа), и доведением влажности топлива до равновесного состояния с влажностью лабораторного помещения.

**Сухое состояние топлива (верхний индекс d)** - состояние топлива, не содержащего общей влаги (кроме гидратной).

**Сухое беззольное состояние топлива (верхний индекс daf)** - условное состояние топлива, не содержащего общей влаги и золы.

**Органическая масса топлива (верхний индекс o)** - условное состояние топлива, не содержащего влаги и минеральной части.

**Влажное беззольное состояние топлива (верхний индекс af)** - условное состояние топлива, не содержащего золы, с влажностью, равной максимальной влагоемкости.

**Определение содержания углерода и водорода.** Углерод и водород определяют по выходу  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  при сжигании навески угля при  $800^\circ\text{C}$  в токе кислорода. Их улавливают в поглотительных аппаратах, заполненных растворами  $\text{KOH}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  соответственно, которые взвешивают до и после сжигания навески и по разности масс рассчитывают содержание С и Н в пробе.

Необходимо отметить, что при этом результаты могут быть искажены за счет поглощения воды и углекислого газа, имеющих неорганическое происхождение и образовавшихся за счет термического разложения минеральных компонентов угля.

**Определение содержания серы.** Содержание серы в углях может быть до 10-12 % (масс.). Различают сульфатную ( $S_{\text{SO}_4}$ ), пиритную ( $S_p$ ) и органическую ( $S_o$ ), суммарное содержание их называют общей серой ( $S_t$ ), которая

$$S_t = S_{\text{SO}_4} + S_p + S_o$$

выражается в % (масс.) от взятой на анализ навески угля. Общее содержание серы определяют методом Эшке, при котором вся сера переводится в сульфатную при прокаливании навески угля с оксидом магния и карбонатом натрия. Образующиеся сульфаты магния и натрия переосаждают из водного раствора хлоридом бария. Осадок  $\text{BaSO}_4$  фильтруют, промывают, сушат и взвешивают.

## TalTach Virumaa

Сульфатную серу определяют обычно путем растворения сульфатов, обрабатывая навеску угля дистиллированной водой, затем переосаждают сульфаты хлоридом бария и определяют массу полученного  $\text{BaSO}_4$ .

**Содержание серы** является важным технологическим параметром, который определяет особые требования к переработке и использованию сырья. Летучие серосодержащие продукты ( $\text{H}_2\text{S}$  и  $\text{SO}_2$ ) опасны для окружающей среды, и вызывают коррозию аппаратуры.

**Определение содержания азота.** Содержание азота в углях мало (обычно до 1 % (масс.)). Азот определяют по методу Кьельдаля кипячением навески угля с концентрированной серной кислотой в присутствии катализатора до полного разложения. Азотсодержащие соединения при этом переходят в  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , который затем разлагают щелочью до аммиака, улавливаемого титрованным раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Содержания кислорода в углях % (масс.)** вычисляется по разности

$$O^{daf} = 100 - (C^{daf} + H^{daf} + N^{daf} + S_O^{daf})$$

|                                               |   |     |          |            |   |                  |         |
|-----------------------------------------------|---|-----|----------|------------|---|------------------|---------|
| Топливо в рабочем состоянии ( рабочая масса ) |   |     |          |            |   |                  |         |
| Аналитическая масса                           |   |     |          |            |   |                  | внешняя |
| Сухая масса                                   |   |     |          |            |   | Гигроскопическая |         |
| Сухая беззольная масса                        |   |     |          |            |   |                  |         |
| Органическая масса                            |   |     |          |            |   |                  |         |
|                                               |   |     |          |            |   |                  |         |
| C                                             | H | O+N | S<br>Гор | S<br>Негор | A |                  | W       |

### 6.3. Определение теплоты сгорания

**Теплота сгорания** - это основной энергетический показатель. Она определяется экспериментально путем сжигания навески топлива в калориметрической бомбе в среде кислорода. Углерод окисляется до  $\text{CO}_2$ , водород - до  $\text{H}_2\text{O}$ , азот и сера - до газообразных оксидов, которые растворяются в воде (вода, залитая в колбу перед анализом плюс вода, выделившаяся при сгорании угля) и дают соответствующие кислоты. Выделяется теплота, которую принято называть теплотой сгорания по бомбе ( $Q_6$ ). Если из  $Q_6$  исключить теплоту образования  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и теплоту их растворения в воде, то получим высшую или истинную теплоту сгорания угля ( $Q_s$ ), то есть количество тепла, выделившееся при полном сгорании единицы массы угля в калориметрической бомбе в среде кислорода. Низшая теплота сгорания ( $Q_i$ ) определяется как разница между  $Q_s$  и  $Q_{\text{исчH}_2\text{O}}$  (вода, выделившаяся при сгорании топлива):  $Q_i = Q_s - Q_{\text{исчH}_2\text{O}}$ .

Высшая теплота сгорания определяется на беззольное состояние  $Q_s^{\text{daf}}$ , а низшая на рабочее состояние  $Q_i^r$ .

Поскольку теплота сгорания взаимосвязана с элементным составом (C, H, O, S), то ее можно рассчитать по эмпирическим формулам [7-9].

Д. И. Менделеевым была предложена формула для расчета высшей теплоты сгорания по данным элементного анализа (МДж/кг), которая дает удовлетворительные результаты для нефти и углей

$$Q_s^{\text{daf}} = 81 \cdot C + 300 \cdot H - 26(O - S)$$

где C, H, O, S - массовая доля элементов в веществе топлива, %.

А. Дюлонг для каменных углей предложил следующие формулы:

$$Q_s = 80.8 \cdot C + 344.6 \cdot \left( H - \frac{1}{8} \cdot O \right) + 25S; \quad Q_i = 80.8 \cdot C + 288 \cdot \left( H - \frac{1}{8} \cdot O \right) + 25S - 6 \cdot W$$

Таблица 4.

Высшая теплота сгорания основных твёрдых горючих ископаемых (МДж/кг) [7, 8]

|                |         |
|----------------|---------|
| Торф           | 21 - 30 |
| Бурый уголь    | 31 - 34 |
| Каменный уголь | 32 - 37 |
| Антрацит       | 34 - 35 |
| Сапропелиты    | 38 - 42 |
| Горючие сланцы | 15 - 17 |

При полном сгорании 1 кг углерода выделяется 34, а 1 кг водорода - 143 МДж/кг, следовательно, чем больше в ТГИ водорода и чем меньше углерода при одинаковом количестве кислорода, тем выше его теплота сгорания.

*Sergey Chekryzhov, EVM0152 “Kütuste keemia ja tehnoloogia II”. Loeng 5.*

### 6.3 Гетероатомы в органической массе углей

В органической массе растений - углеобразователей содержится некоторое количество гетероатомов, которые в основном входят в состав соединений, наименее устойчивых в условиях углеобразовательного процесса (например, белки).

Считается, что сернистые и азотистые соединения твёрдых горючих ископаемых главным образом являются продуктами биохимических реакций связывания неорганических атомов S и N в организме аэробных и анаэробных бактерий. Гетероатомы твёрдых горючих ископаемых, включая кислород, входят в состав наиболее реакционно - способных групп.

Легче всего вступают во взаимодействие с реагентами или подвергаются

- ✓ термической деструкции концевые функциональные группы;
- ✓ несколько более устойчивы связи углерод-гетероатом в середине алифатической цепочки или в составе неароматического гетероцикла, и
- ✓ близки по прочности связи углерод-углерод и углерод-гетероатом в ароматических циклах.

Содержание кислорода в углях разной степени углефикации сильно изменяется с ее ростом, а доля других гетероатомов почти постоянна. Наличие неуглеродных атомов, с одной стороны, расширяет возможности химической переработки ТГИ, с другой - вызывает необходимость дополнительных затрат на утилизацию токсичных летучих веществ ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ) и на защиту оборудования от коррозии. Содержание гетероатомов в различных ТГИ приведена в табл. 5.

Таблица 5.

#### Содержание гетероатомов в ТГИ

| Вид ископаемого | Массовая доля, % |         |         |
|-----------------|------------------|---------|---------|
|                 | O                | N       | S       |
| 1. Гумиты       |                  |         |         |
| Торф            | 29-40            | 0,6-4,0 | 0,1-0,4 |
| Бурый уголь     | 15-30            | 0,5-1,2 | 0,1-2,0 |
| Каменный уголь  | 2-17             | 1,2-1,8 | 1,0-2,5 |
| Антрацит        | 1-2              | 0,1-1,3 | 1,0-1,5 |
| 2. Липтобиолиты |                  |         |         |
| Пирописсит      | 9-16             | -       | 1,5     |
| 3. Сапропелиты  |                  |         |         |
| Сапропели       | 25-41            | 2,0-5,7 | 0,3-3,1 |
| 4. Кероген      |                  |         |         |

|                 |       |         |         |
|-----------------|-------|---------|---------|
| горючих сланцев | 11-25 | 0,2-1,3 | 1,0-7,0 |
|-----------------|-------|---------|---------|

Таким образом ископаемые угли представляют собой природные полимеры, состав и структура которых меняется в зависимости от возраста угля. Высокомолекулярная структура угля состоит из ароматических, гидроароматических, гетероциклических и алифатических фрагментов, различных функциональных групп. Эти фрагменты связаны между собой разнообразными способами, в том числе посредством алифатических связей углерод–углерод, углерод–кислород, углерод–азот, углерод–сера. Для более молодых бурых углей характерно более высокое содержание гетероатомов (прежде всего кислорода) по сравнению с каменными углями, в составе которых преобладают конденсированные полиароматические фрагменты. Макромолекулы угольной структуры могут соединяться между собой с помощью электронно-донорно-акцепторных взаимодействий.

<https://en.ppt-online.org/304929>