

О НЕКОТОРЫХ ПАРАМЕТРАХ КЛАССИФИКАЦИИ УГЛЕЙ

С.В. Рябинкин

Институт геологии Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, Ryabinkin@geo.komisc.ru

В геологии, петрологии и технологии угля практически не отражена информация о составе основных углеобразующих элементов: углерода, водорода, серы, азота и кислорода. Как правило, численные выражения приводятся отдельно для углерода и водорода, значительно реже — по кислороду, азоту и сере, и практически отсутствуют их различные комбинации и формулы.

Б.Л. Афанасьев в работе «От торфа до антрацита» (1964) привел такие зависимости (рис. 1). Он отметил, что «Изучение органического вещества углей, торфа, древесины показало, что главными составляющими этих веществ являются углерод (С), водород (Н) и кислород (О). Когда накопилось достаточно анализов самых различных видов древесины, торфа и самых различных углей, выяснилось, что по содержанию этих трех главных элементов все

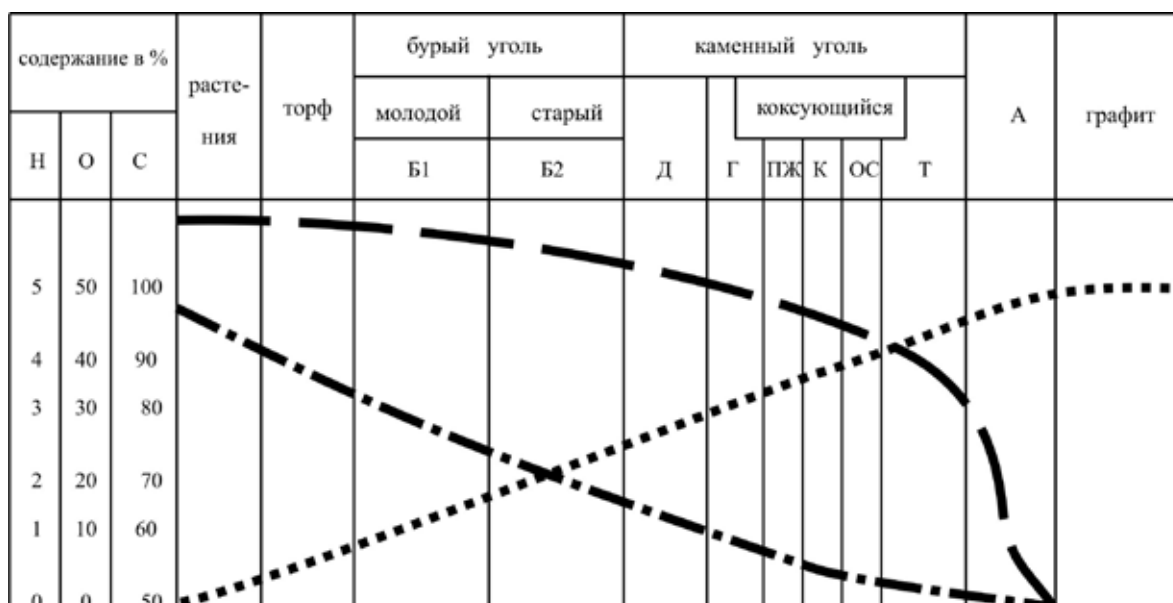


Рис. 1. Ход изменения содержания углерода (пунктирная линия), водорода (штриховая линия) и кислорода (штрих-пунктирная линия) в процессе метаморфизма остатков растений — торфа — бурого и каменного угля — антрацита — графита. Взято из работы Б.Л. Афанасьева (1964) с небольшими упрощениями

они связаны между собой постепенными изменениями и составляют один последовательный ряд: растительные остатки – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит – графит. Эти соотношения показаны на диаграмме. Отчетливо видно направление процесса, протекающего с постепенным уменьшением кислорода и водорода и увеличением содержания углерода. При этом происходит процесс обезвоживания древесины или ее обуглераживания под влиянием каких-то внешних причин» (Афанасьев, 1964, стр. 22). В цитируемом исследовании указывается, что: «С точки зрения химических превращений происходит постепенное изменение древесины сначала в гуминовые кислоты торфа, затем изменения этих кислот в гуматы, имеющих уже щелочную реакцию, и последних в чистый аморфный углерод. А с точки зрения молекулярных изменений происходит постепенная полимеризация гуминовых кислот с потерей гидроксильных групп (ОН) до образования графитовой решетки молекул» (там же).

Более 50 лет прошло с момента публикации работы И.К. Клопотова и С.И. Панченко «Классификация спекающихся углей» (1959). В этой статье указывалось на неоднократные попытки классифицировать угли на основе анализа основных углеобразующих элементов: углерода, водорода, серы, азота и кислорода. Эти исследования показали, что «...многие угли высокосернисты и содержат значительное количество серы как органической, так и пиритной, которая оказывает существенное влияние на процесс термического разложения углей и на свойства образующейся пластической массы, а следовательно, и на физические свойства коксового остатка» (Клопотов, Панченко, 1959, стр. 13). В данной статье специально подчеркивается, что «...удлинение температурного интервала пластического состояния получается непропорциональным в сравнении с малосернистыми углями, имеющими то же отношение О/Н. Это говорит о том, что какая-то часть органической серы способствует, в противоположность кислороду, замедлению разложения (затвердевания) пластической массы. Мы приняли, что эта часть равна половине содержания органической серы и что ее следует добавлять в знаменатель отношения О/Н». Но вместе с тем авторы подчеркивают, что «...высказанные соображения требуют, конечно, своих уточнений, но по своей сути они находят полное подтверждение в преимуществе предлагаемой классификационной диаграммы перед другими известными классификациями. Это преимущество заключается главным образом в том, что она не только вскрывает, но и объясняет причину подобия и различия свойств углей всех месторождений» (там же, стр. 14). Сама редакция журнала «Кокс и химия» в послесловие к этой статье отмечает «Придавая особое значение единой классификации углей, редакция просит читателей принять активное участие в обсуждении данной статьи» (там же, стр. 14).

Этому же вопросу была посвящена и статья В.И. Барышева (1974), напечатанная в журнале «Химия твердого топлива». В ней рассматриваются изменения элементного состава в процессе углефикации твердых горючих ископаемых и предложена формула для расчета положения по показателю H^a/C^a (рис. 2). Приводится три зоны, в которых это отношение описывается разными формулами, причем в первой и третьей зонах этот коэффициент близок к единице. Приведены расчетные значения теплоты сгорания $(2C+0,5^*H)^r$ в атомах, точность расчетов по этой формуле не ниже 2–4 %. К сожалению, в этом исследовании игнорируются сами понятия коксуемость и спекаемость.

В работах родоначальников коэффициента И.Е. Лейфмана (1988), И.Е. Лейфмана и Н.Б. Вассоевича (1980) отмечается, что этот коэффициент $(H-2^*O)/C$ несет более объективную информацию о распределении водорода в структуре органического вещества по сравнению с зависимостью O/C Ван Кревелена. Однако нюанс заключается в том, что эти два коэффициента — O/C Ван Кревелена и $(H-2^*O)/C$ в интерпретации Лейфмана – Вассоевича — только дополняют друг друга. Процессы дегидратации играют исключительную роль в катагенезе органического вещества и поэтому должны всячески учитываться, особенно при анализе углефикационного скачка. С сожалением мы вынуждены констатировать, что, увлекшись числовым значением коэффициента $(H-2^*O)/C$, авторы упустили его фундаментальный смысл. Не конкретное числовое значение коэффициента, а его максимум (или минимум) должен играть значительно большую роль в динамике изменения физико-химической структуры органического вещества, тем более угольного.

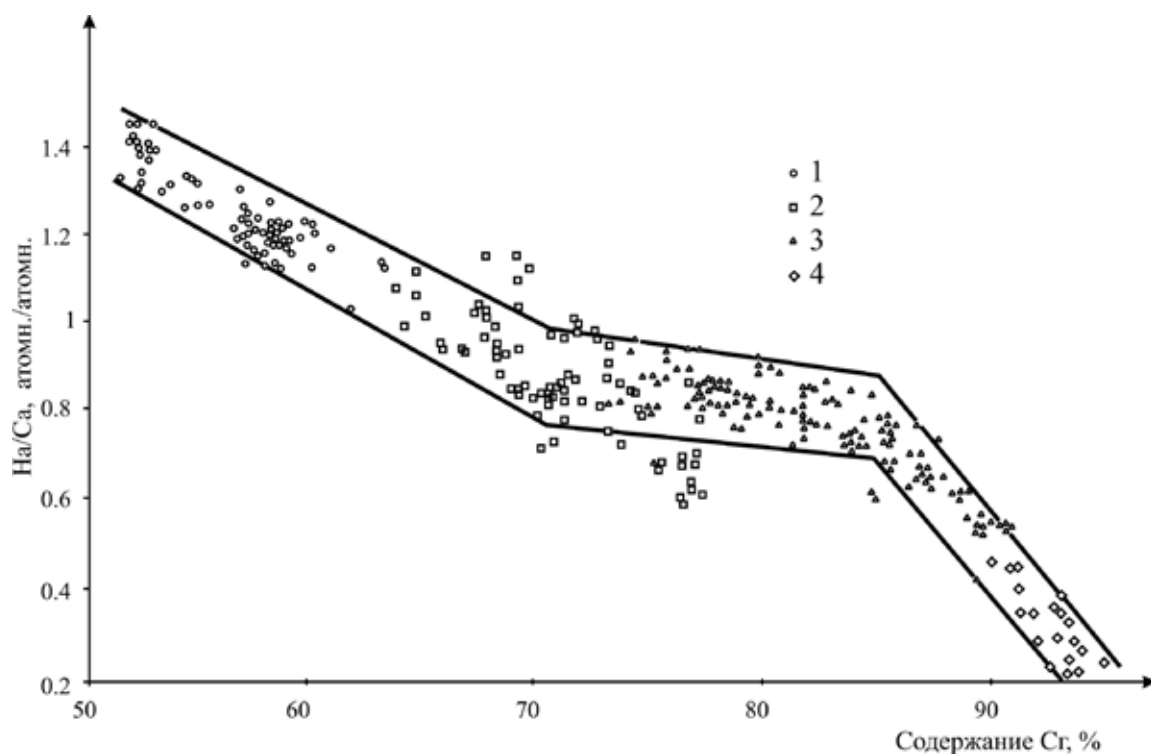


Рис. 2. Изменение атомного отношения Na/Ca в процессе катагенеза углей: 1 — торфа, 2–3 — бурые (2) и каменные (3) угли, 4 — полуантрациты и антрациты. Взято из работы В.И. Барышева (1974) с небольшими упрощениями

Нами предпринята еще одна попытка увязать коксующиеся свойства угля с эволюцией элементного состава углей (углерод, водород, сера, азот и кислород). В качестве исходного коэффициента был намерено выбран коэффициент Лейфмана – Вассоевича. Это сделано по причине непреложной связи катагенеза углей с их элементарным составом, выходом летучих веществ и показателем отражения (или отражательной способности) витринита. Таким образом, перед нами встает непростая задача — воссоздать из этих разрозненных данных единую картину метаморфизма (катагенеза) органического вещества углей, а точнее разных ингредиентов в веществе угля: витринита, фюзинита, лейптинита и других. Это необходимо для того, чтобы отобразить все многообразие изменения вещественного состава этих ингредиентов. На диаграмме Ван Кревелена не показано, как происходят изменения выхода летучих веществ (или показателя отражения витринита), и это ее недостаток. Выход летучих веществ и показатель отражения витринита — суть классификационные параметры угольного вещества. Но, с другой стороны, физико-химические изменения и генерация углефикационных флюидов — есть две стороны единого преобразования угольного органического вещества (будь то витринит, фюзинит, лейптинит или склеротинит). То есть исследователи сознательно игнорируют это важнейшее направление исследований. Этого можно избежать, дополнив классификационные параметры «Единой классификаций угля» характеристиками углерода, водорода, серы, азота, кислорода и коэффициентом Лейфмана – Вассоевича.

Для примера возьмем опубликованные данные в коллективной работе «Атлас верхнепалеозойских углей...» (1966). Построим зависимость толщины пластического слоя от выхода летучих веществ, затем эти же данные пересчитаем с выходом на коэффициент Лейфмана – Вассоевича $(H-2*O)/C$ (рис. 3). Сравнив данные, находим, что при учете коэффициента Лейфмана – Вассоевича зависимость получается прямо пропорциональной.

Если же мы будем исходить из определений Индекса свободного вспучивания (FSI), взяв данные из работы Хагеманна и коллег (Hagemann et al., 1989) и построив те же графики (рис. 4), мы придем к парадоксальному выводу, что значения спекаемости по методу Индекса свободного вспучивания (FSI) будут приурочены к максимальным значениям коэффициента Лейфмана – Вассоевича.

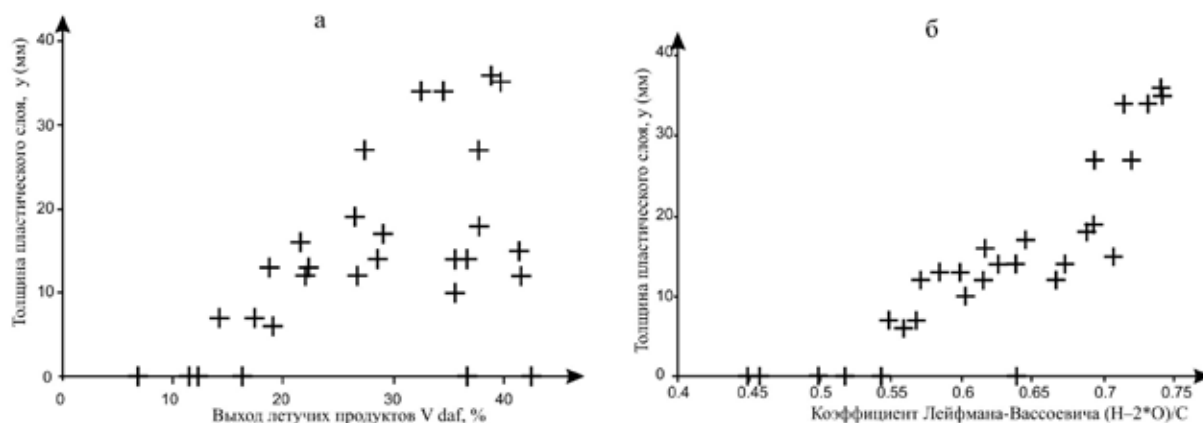


Рис. 3. Зависимость толщины пластического слоя от выхода летучих веществ (а) и величины коэффициента Лейфмана – Вассоевича (б). Данные для построения этих двух диаграмм были взяты из работы «Атлас верхнепалеозойских углей...» (1966)

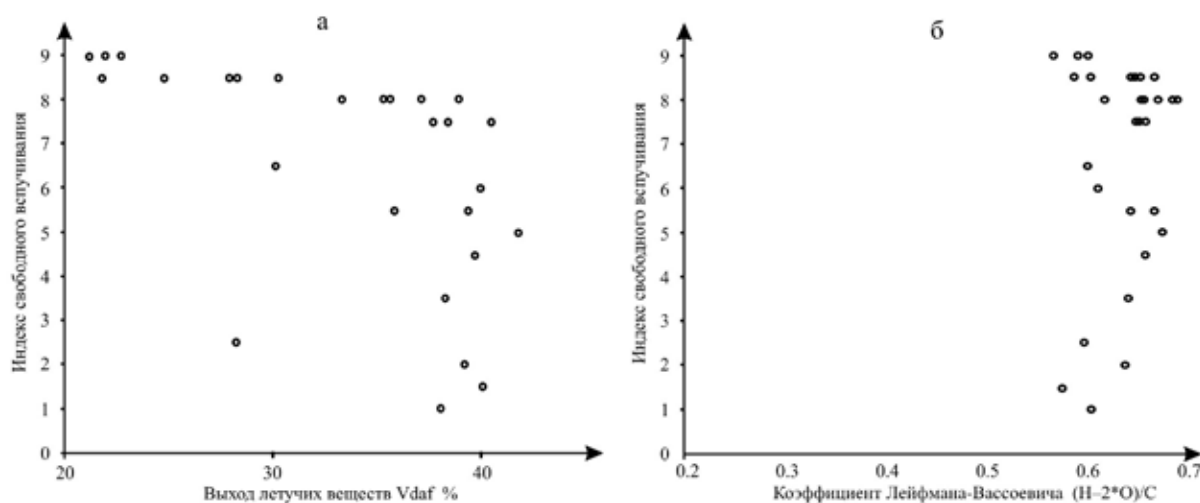


Рис. 4. Зависимость Индекса свободного вспучивания (FSI) от выхода летучих веществ (а) и величины коэффициента Лейфмана – Вассоевича (б). Данные для построения этих двух диаграмм были взяты из работы (Nagemann et al., 1989)

Все это служит прекрасным доказательством истинности положения, выдвинутого М.Л. Левенштейном (1969), о том, что: «Метаморфизацию органического вещества и образование углеводородных флюидов следует рассматривать как две сороны единого процесса» (Левенштейн, 1969, стр. 118). В этом цитируемом абзаце есть одна неточность: не только и не столько углеводородных, а вообще всех флюидов — и диоксида углерода, воды и, конечно же, углеводородных газов.

Последнее обстоятельство заставляет по-другому подойти к самому понятию спекаемости углей и ее характеристик, в частности, толщины пластического слоя и индекса свободного вспучивания. Это тем более актуально при повторном издании работ Михаила Владимировича и Андрея Михайловича Голицыных (1996) и И.В. Еремина, Т.М. Броновец (1994). Необходимо всемерно развивать и совершенствовать разные формы связи главных этапов углефикации и эволюции основных углеобразующих элементов: углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Это особенно важно и для выработки единых критериев для классификации углей.

Литература

Атлас верхнепалеозойских углей Кузнецкого бассейна (атлас микроструктур, строение пластов, состав, качество, условия образования, распространения). Новосибирск: Наука, 1966. 367 с.

Афанасьев Б.Л. От торфа до антрацита. Сыктывкар: Коми книжн. изд-во, 1964. 31 с.

Барышев В.И. Изменение элементного состава гумолитов в процессе углефикации // Химия твердого тела. 1974. № 5. С. 47–52.

Голицын М.В., Голицын А.М. Коксующиеся угли России и мира: Справочник. М.: Недра, 1996. 239 с.

Еремин И.В., Броновец Т.М. Марочный состав углей и их рациональное использование: Справочник. М.: Недра, 1994. 254 с.

Клопотов И.К., Панченко С.И. Классификация спекающихся углей // Кокс и химия. 1959. № 3. С. 6–10.

Левенштейн М.Л. Основные проблемы регионального метаморфизма углей // Геология угольных месторождений: Материалы Третьего Всесоюзного совещания по твердым горючим ископаемым. М.: Наука, 1969. С. 113–123.

Лейфман И.Е., Вассоевич Н.Б. Новая диаграмма для сопоставления горючих ископаемых и их предшественников по атомным соотношениям водорода // ДАН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 674–678.

Лейфман И.Е. Графостатистический анализ мацералов углей по атомным соотношениям водорода // Химия твердого топлива. 1988. № 4. С. 9–16.

Hagemann H.W., Ottenjann K., Puttmann W., Wolf M., Wolf-Fisher E. Optische und chemische Eigenschaften von Steinkohlen // Erdöl und Kohlen–Erdgas–Petrochem. 1989. Bd. 42. № 3. P. 99–110.