

6
А-1
АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГОРЮЧИХ ИСКОПАЕМЫХ

НА ПРАВАХ РУКОПИСИ

Н. И. НАЗАРОВА

ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ
УГЛЕЙ УЗГЕНСКОГО БАССЕЙНА

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

І. ВВЕДЕНИЕ

В решениях XIX съезда Коммунистической партии Советского Союза по пятому пятилетнему плану развития народного хозяйства СССР на 1951 — 1955 гг. предусматривается увеличение добычи коксующихся углей, по сравнению с 1950 годом, не менее чем на 50 процентов и увеличение выдачи кокса на 80 процентов.

На территории Киргизской ССР имеются угли (Узгенский бассейн), на базе которых может быть развита коксохимическая промышленность.

Обеспечение промышленности Средней Азии металлургическим топливом является одной из важнейших народнохозяйственных задач ближайшего времени. Потребность в этом топливе до настоящего времени удовлетворяется дальнепривозным коксом.

В диссертационной работе изучался химический состав рядовых углей двух месторождений Узгенского бассейна и химический состав концентратов микрокомпонентов, выделенных из них методом расслаивания в жидкостях различного удельного веса, кроме того выяснялось изменение состава и свойств углей и концентратов микрокомпонентов при термической обработке и окислении.

Исследование проводилось как общими, так и специальными методами. Определялось содержание некоторых функциональных групп (преимущественно кислородсодержащих), активность к парам пиридина и перманганатные числа.

Для подтверждения закономерностей, найденных нами при исследовании углей и концентратов микрокомпонентов Узгенского бассейна, были дополнительно изучены бурые и длиннопламенные угли Киргизии и некоторые угли Кузбасса.

В работе изложены материалы, полученные нами в результате исследования углей в течение пяти лет (1949—1953).

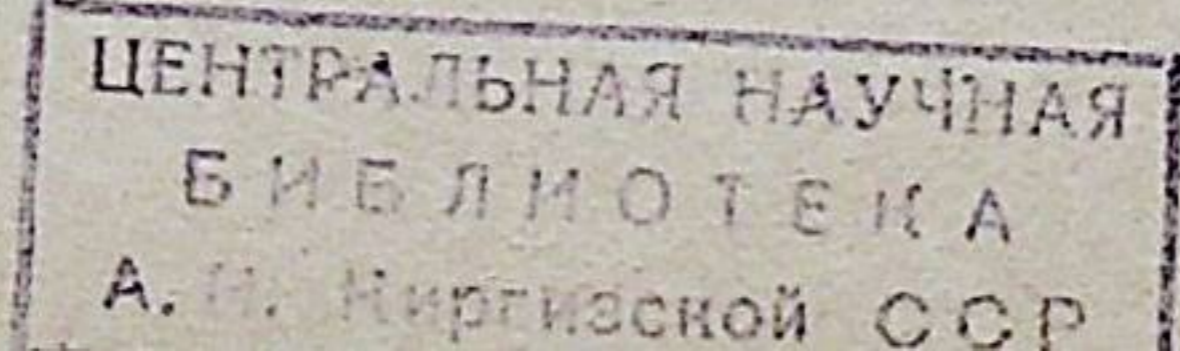
Приведенный экспериментальный материал изложен в научных отчетах Института химии КиргизФАН СССР и частично опубликован в статьях в 1951—1953 гг.

Объем диссертационной работы составляет 136 страниц, количество таблиц — 47, графиков — 29, цитированных источников — 133.

II

В литературном обзоре диссертации рассматриваются основные гипотезы и теории о химической природе, составе и структуре органического вещества каменных углей (глава I), дается краткий обзор

72544.



50,0 мг/экв, в коксово-отощенных 9,4 мг/экв на 100 г горючей массы угля.

Активность к парам пиридина и окисляемость углей перманганатом калия с повышением степени метаморфизма понижается. Последние данные подтверждают выводы, сделанные ранее некоторыми исследователями, и показывают, что между содержанием функциональных групп в углях и сорбцией ими паров пиридина и окисляемостью перманганатом калия имеется параллелизм.

Сравнение спекаемости, выхода летучих веществ, петрографического состава и содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов для углей Узгенского бассейна и для углей Кузбасса показало, что по петрографическому составу угли Узгенского бассейна не отличаются от углей Ерунаковской свиты Кузбасса той же степени метаморфизма. Например, газовые угли Узгенского бассейна содержат гомогенной основной массы 76,4 процента, а газовые угли Кузбасса — 77,0 процентов. Угли марки Г-Ж Узгенского бассейна содержат гомогенной основной массы 84,0 процента фюзенизированных компонентов 7,0 процентов. Угли марки Ж-2 Кузбасса содержат гомогенной основной массы 88,0 процентов, фюзенизированных компонентов 6,0 процентов.

Однако угли Узгенского бассейна одной и той же степени метаморфизма и при одинаковом содержании микроскопических компонентов отличаются от углей Кузбасса пониженной спекаемостью и повышенным содержанием функциональных групп. Содержание гидроксидов в газовых углях Узгенского бассейна составляет 144,7 мг/экв, а в газовых углях Кузбасса 91 мг/экв на 100 г горючей массы угля. В углях Г-Ж Узгенского бассейна содержание гидроксидов составляет 57,0 мг/экв, а в углях Кузбасса марки Ж-2 — 42,3 мг/экв на 100 г горючей массы угля. Спекаемость газовых углей Узгенского бассейна составляет 17,6, газовых углей Кузбасса — 23,0; углей марки Ж-2 Узгенского бассейна — 27,0; углей марки Ж-2 Кузбасса — 32,5. Такое же несоответствие между углями этих месторождений наблюдается по пластометрическим показателям.

Из сказанного выше следует, что угли Узгенского бассейна имеют свои индивидуальные особенности и отличаются от углей Ерунаковской свиты Кузбасса той же степени метаморфизма пониженной спекаемостью. Последняя объясняется иными условиями образования этих углей, косвенным показателем которого является повышенное количество кислородсодержащих функциональных групп в углях Узгенского бассейна, по сравнению с углями Кузбасса.

Углетрографы объясняют это характером химической среды торфяника. Мы также считаем, что пониженная спекаемость углей Узгенского бассейна объясняется различными условиями превращения растительного материала, происходящими в процессе углеобразования. Повидному, процесс образования углей Узгенского бассейна проходил в менее восстановительной среде, что обусловило ча-

III

Угли Узгенского бассейна характеризуются незначительным содержанием серы и фосфора. От углей Кузбасса отличаются пониженной спекаемостью, как это видно из данных наших и И. С. Софиева.

Температурные опыты до коксования углей отдельных пластов (в том числе пласта IX) показали, что угли месторождения, обозначенного нами № 2, и угли месторождения, обозначенного нами № 1, Северного участка дают кокс трещиноватый, с пониженной механической прочностью. Из углей месторождения № 1 Южной площади нижней зоны выделяется кокс, характеризующийся средней механической прочностью.

При дококсовании углей в алюминиевой реторте угли месторождения № 2 пласта IX—X, дают высокий выход смолы.

IV

Свойства углей различной степени метаморфизма мы рассматриваем в зависимости от их петрографического и химического состава и в частности, от содержания углерода, водорода, выходом летучих веществ, кислородсодержащих функциональных групп, с сорбцией паров пиридина и окисляемостью углей перманганатом калия.

Суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов нами определялось с помощью спиртового раствора едкого калия. Карбоксильные группы определялись с помощью фенилгидразина.

Из экспериментальных данных следует, что меньше всего фенольных и карбоксильных гидроксидов содержится в углях высокой степени метаморфизма и больше в углях низкой степени метаморфизма. Такая же закономерность наблюдается в содержании карбонильных групп. Содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов составляет в бурых углях 460 мг/экв, в длиннопламенных 278,2 — 260,0 мг/экв, а в газных 144,7 мг/экв. в коксово-жирных 40,0 —

стичное окисление органического вещества углей, которое сопровождалось увеличением кислородсодержащих функциональных групп.

Процесс же образования углей Кузнецкого бассейна проходил в более восстановительной среде, поэтому окисление вещества углей почти не происходило, вследствие этого угли Кузбасса содержат меньше функциональных групп. Последнее обстоятельство могло привести к образованию углей, которые при одинаковом петрографическом составе и степени метаморфизма обладают различными свойствами. Следовательно, количество кислородсодержащих групп в углях может служить дополнительным показателем для характеристики их природы.

V

Поскольку каменный уголь представляет собой смесь веществ, которые можно с помощью микроскопа отличить друг от друга, постольку необходимым условием его изучения является разделение этих веществ и изучение структуры и свойств этих более однородных материалов. Для разделения каменных углей на петрографические составные части мы приняли метод расщепления углей в смеси бензола и четыреххлористого углерода. Разделение углей на фракции по удельному весу проводилось по методу И. И. Аммосова.

Для разделения на фракции нами были взяты угли Узгенского бассейна (коксово-жирные, газово-жирные, газовые и угли верхней пачки IV пласта месторождения № 1), угли Киргизской ССР (бурые и длиннопламенные) и угли Кузнецкого бассейна (коксовые отощенные, угли марки Ж-2, Г-2 и тощие спекающиеся).

Нами подтверждены выводы, сделанные ранее, что вещество тяжелых фракций отличается пониженным содержанием гомогенной основной массы и витрена, повышенным содержанием фюзенизированных стеблевых тканей, пирита и сидерита.

С понижением удельного веса фракций углей зольность в них уменьшается. Общей серы содержится больше в тяжелых фракциях. Содержание углерода во фракциях колеблется. По содержанию водорода фракции углей различаются незначительно. Но фракции углей всех марок резко различаются по спекаемости. Следовательно, содержание углерода и водорода, выход летучих веществ и количество золы не определяют свойства фракций углей спекаются. Качественный состав золы, как показали наши опыты, также не может оказывать существенного влияния на спекаемость фракций углей, так как спекаемость закономерно увеличивается от тяжелых фракций к легким, качественный же состав компонентов золы изменяется незначительно, а иногда не дает никакой закономерности. Так, в коксовых жирных углях SiO_2 больше содержится во фракции тяжелее 1,40 несколько меньше во фракции 1,40 — 1,35. Во фракции 1,35 — 1,30 наблюдается незначительное повышение, а в более легких фракциях снова наблюдается снижение. В газовых углях во

фракции тяжелее 1,40 содержание SiO_2 значительно ниже, чем во фракции 1,35 — 1,30. Во фракциях коксовых жирных и газовых углей отмечается тенденция к повышению содержания Al_2O_3 в легких фракциях. Содержание Fe_2O_3 уменьшается в легких фракциях, особенно это наблюдается во фракциях 1,28 — 1,30 и 1,27 — 1,28. Содержание окиси кальция и окиси магния увеличивается в легких фракциях.

Изменение свойств отдельных фракций углей мы объясняем различным составом петрографических микрокомпонентов, отличающихся структурой органического вещества.

Наши исследования показали, что с увеличением удельного веса фракций углей суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксиллов в их веществе (фактически фенольных, так как карбоксильных гидроксиллов обнаружить не удается) увеличивается и с понижением удельного веса падает. Содержание карбонильных групп также увеличивается в тяжелых фракциях и уменьшается в легких фракциях. Спекаемость, как показано выше, изменяется в обратном направлении. Например, спекаемость фракции удельного веса тяжелее 1,40 для газово-жирных углей равна 9,0 содержание в этой фракции фенольных и карбоксильных гидроксиллов составляет 108,8 мг/экв на 100 г горючей массы. Спекаемость фракции 1,35—1,30 равна 15,0, содержание в ней фенольных и карбоксильных гидроксиллов составляет 54,7 мг/экв на 100 г горючей массы. Спекаемость фракции удельного веса 1,27—1,25 для тех же углей равна 48,0, содержание фенольных и карбоксильных гидроксиллов составляет 8,2 мг/экв на 100 г горючей массы. Такая же закономерность наблюдается для фракций углей других марок.

Повидимому, функциональные группы являются косвенным показателем различной структуры органического вещества микрокомпонентов и зависимости от нее спекаемости фракций углей. В то же время сами группы могут оказывать влияние на спекаемость, поэтому спекаемость вещества фракций углей зависит от структуры всей макромолекулы.

Необходимо отметить, что фракции газовых углей и углей марки Ж-2 Кузбасса отличаются от фракций газовых и Г-Ж углей Узгенского бассейна повышенной спекаемостью и пониженным содержанием функциональных групп. Свообразие процесса образования углей Узгенского бассейна отразилось и на структуре отдельных микрокомпонентов.

Наши исследования показали, что во фракциях, полученных при разделении углей по удельному весу, наблюдается параллелизм между содержанием функциональных групп, активностью к парам пиридина и окисляемостью перманганатом калия. Иначе говоря, с увеличением удельного веса фракций углей увеличивается в их веществе содержание функциональных групп, растет склонность ве-

щества фракций к окислению перманганатом калия (в щелочной среде) и увеличивается активность его к парам пиридина.

Активность к парам пиридина и бензола веществом тяжелых фракций как коксовых жирных, так и газовых углей во много раз больше активности вещества легких фракций. Так, в коксовых жирных углях вещество фракции тяжелее 1,40 поглощает пиридина 16,79 процента и соответственно бензола 6,26 процента (за 72 часа), содержание в этой фракции фенольных и карбоксильных гидроксидов равно 60 мг/экв на 100 г горючей массы. Вещество фракции 1,28 — 1,27 поглощает пиридина всего 3,12 процента и бензола 1,84 процента, содержание в этой фракции фенольных и карбоксильных гидроксидов равно — 40,8 мг/экв на 100 г горючей массы. В газовых углях вещество фракции тяжелее 1,40 поглощает пиридина 38,89 процента и бензола 11,96 процента, содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов составляет 189,4 мг/экв на 100 г горючей массы. Вещество фракции 1,27—1,25 поглощает пиридина 12,11 процента и бензола 0,62 процента, содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов составляет 114,1 мг/экв на 100 г горючей массы.

Кроме описанных выше результатов, в приборе ИГИ АН СССР было определено начало пластической деформации фракций углей Узгенского бассейна и показано, что начало пластической деформации тяжелых фракций ниже, чем легких фракций. Например, фракция газовых углей тяжелее 1,40 имеет температуру начала пластической деформации 284°, а фракция 1,35—1,30 температуру начала пластической деформации 326°. Фракция газовой-жирных углей тяжелее 1,40 имеет температуру начала пластической деформации 304°, а фракция 1,30—1,27 температуру 353°. Температура начала пластической деформации более легких фракций углей (удельного веса 1,25) несколько понижается; повидимому, оказывают влияние споры, которые концентрируются главным образом в легких фракциях.

Следовательно, чем ниже температура начала пластической деформации фракций углей, тем больше в ней содержится функциональных групп. Такая же закономерность наблюдается в углях различной степени метаморфизма. Угли высокой степени метаморфизма имеют высокую температуру начала пластической деформации и небольшое содержание функциональных групп, угли низкой степени метаморфизма имеют низкую температуру начала пластической деформации и содержат больше функциональных групп.

VI

Выявление сущности структурных превращений углей в условиях повышенных температур очень важно для изучения промышленных процессов переработки углей, так как большинство промышленных методов переработки ископаемых углей, в частности, получение коксования и коксование, связано с нагреванием углей. Чтобы уста-

новить особенности свойств вещества углей, необходимо знать не только общее содержание в углях тех или иных элементов, но и изменения, происходящие при том или ином воздействии на них. С этой целью нами было изучено поведение углей различной степени метаморфизма и их фракций при нагревании до различной температуры. Изменение структуры и свойств углей при нагревании нами характеризовалось выходом первичных продуктов разложения (смолы, пирогенетической воды, газа и нелетучего остатка), спекаемостью, элементарным составом, содержанием функциональных групп и активностью твердого остатка к парам пиридина и бензола.

Термическая обработка углей производилась в токе азота. Опыты проводились при температуре 250, 350, 400, 550 и 850 градусов. Термической обработке были подвергнуты коксовые отощенные, коксовые жирные, газовой-жирные и газовые угли.

Результаты анализа свежих углей и твердых остатков показывают, что с повышением температуры обработки уменьшаются выход летучих веществ, спекаемость и содержание водорода. Содержание углерода с повышением температуры обработки увеличивается.

Образование первичных продуктов разложения (дегтя, пирогенетической воды, газа и нелетучего остатка), а также состава газа на каждой стадии нагрева характерны для каждого типа угля и служит одним из показателей изменения структуры и свойств углей при термической деструкции.

Нагревание углей и их фракций до температуры 250—350° приводит к увеличению содержания функциональных групп в их веществе; активность к парам пиридина и бензола при этом увеличивается. Нагревание углей и их фракций до температуры 550—850° приводит к резкому уменьшению активности к парам пиридина полученного твердого остатка и к снижению содержания функциональных групп. Например, содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов в газовой-жирных углях 57,00 мг/экв, в твердом остатке, полученном при обработке углей до 350°, оно равно 138,20 мг/экв, а в твердом остатке, полученном при обработке углей до 550°, составляет 0,60 мг/экв на горючую массу. В коксово-жирных углях гидроксидов содержится 47,00 мг/экв, в твердом остатке после обработки углей до 350° — 141,70 мг/экв, в твердом остатке после обработки до 550° — 1,25 мг/экв на горючую массу. Такая же закономерность наблюдается в газовых и коксово-отощенных углях.

Коксовые жирные угли сорбируют пиридина (за 72 часа) 10,84 процента, бензола 2,36 процента. Твердый остаток, полученный при температуре 350°, сорбирует пиридина 21,85 процента, бензола 6,87 процента. Твердый остаток, полученный при температуре 850°, сорбирует пиридина 4,66 процента, бензола 3,69 процента. Газовые угли сорбируют пиридина 33,93 процента, бензола

7,80 процента. Твердый остаток, полученный при температуре 350°, сорбирует пиридина 39,65 процента, бензола 11,65 процента. Твердый остаток, полученный при температуре 850°, сорбирует пиридина 0,45 процента, бензола 2,94 процента.

Увеличение кислородсодержащих функциональных групп при нагревании углей и их фракций до температуры 350° и повышенная активность твердого остатка к парам пиридина объясняется, по видимому, происходящими структурными изменениями органической массы, сопровождающимися распадом угольного вещества на менее сложные частицы, при этом образуются кислородсодержащие функциональные группы. Сорбция паров органических растворителей также фиксирует указанные изменения в структуре органической массы каменного угля.

Нагревание до более высокой температуры 550—850° приводит к отщеплению функциональных групп и, по видимому, к уплотнению и упорядочению структуры угля, за счет разложения боковых цепей и концентрации в единице объема количества углеродных атомов.

Таким образом, функциональные группы являются косвенным показателем структурных изменений, происходящих при нагревании органического вещества углей и их фракций. В процессе нагрева угли претерпевают различные изменения, вследствие чего структура и свойства их изменяются различным образом.

Результаты наших исследований, приведенные в этом разделе, согласуются с результатами аналогичных исследований и подтверждают наблюдавшийся распад угольного вещества при их термической обработке до 350° на менее сложные частицы.

VII

Результаты наших исследований при искусственном окислении углей показали, что накопление функциональных групп в окисленных углях согласуется с увеличением активности их к парам пиридина и с потерей спекаемости. Таким образом, накопление функциональных групп при окислении углей является косвенным показателем происходящих структурных изменений органической массы углей, которые приводят к понижению спекаемости.

VIII. ВЫВОДЫ

1. Изучаемые угли Узгенского бассейна имеют свои, индивидуальные особенности и отличаются от углей Ерунаковской свиты Кузбасса той же степени метаморфизма пониженной спекаемостью. Пониженная спекаемость объясняется иными условиями образования этих углей, косвенным показателем которого является повышенное количество кислородсодержащих функциональных групп в углях Узгенского бассейна, по сравнению с углями Кузбасса.

2. Уточнены и дополнены данные о содержании функциональных групп в углях разной степени метаморфизма. Показано, что содержание функциональных групп может служить дополнительным показателем для характеристики природы и состава углей.

3. Установлена зависимость между содержанием функциональных групп в углях, активностью их к парам пиридина и бензола и окисляемостью перманганатом калия.

4. Проведено разделение на фракции по удельному весу в тяжелых жидкостях коксовых жирных, газовой-жирных и газовых углей Узгенского бассейна, а также длиннопламенных и бурых углей Киргизии и некоторых углей Кузбасса. При этом установлено:

а) с увеличением удельного веса фракций углей увеличивается суммарное содержание фенольных и карбоксильных гидроксидов и карбонильных групп в веществе фракций углей;

б) вещество тяжелых фракций обладает повышенной активностью к парам пиридина и бензола по сравнению с веществом легких фракций;

в) с увеличением удельного веса фракций углей увеличивается окисляемость вещества их перманганатом калия;

г) имеется параллелизм между содержанием в веществе фракций углей функциональных групп, сорбирующей пиридина и окисляемостью их перманганатом калия;

д) вещество тяжелых фракций обладает пониженной термоустойчивостью по сравнению с веществом легких фракций углей;

ж) различная спекаемость фракций углей и, следовательно, петрографических микрокомпонентов обуславливается, по видимому, структурой всей макромолекулы органического вещества микрокомпонентов, в том числе и количеством кислородсодержащих функциональных групп. Кроме того, функциональные группы являются косвенным показателем различной структуры органического вещества микрокомпонентов и зависимости от нее спекаемости фракций углей.

5. Произведена термическая обработка коксовых отощенных, коксовых жирных, газовых углей и их фракций при температурах 250—350—550 и 850°, при этом установлено:

а) при нагревании углей и их фракций до температуры 350° происходит увеличение суммарного содержания фенольных и карбоксильных гидроксидов. При более высокой температуре нагревания (до 550°) содержание этих групп резко снижается и после нагревания до 850° их обнаружить не удается;

б) показано, что после нагревания углей и их фракций до температуры 350° повышается активность их вещества к пиридину;

в) повышенное содержание функциональных групп в углях и их фракциях после нагревания до температуры 350° объясняется

ся, повидимому, распадом угольного вещества на менее сложные структурные частицы. При этом образуются кислородсодержащие функциональные группы;

г) нагревание углей и их фракций до температуры 550—850° приводит к резкому уменьшению активности к парам пиридина полученного твердого остатка и к снижению содержания функциональных групп. Очевидно, происходит уплотнение угольного вещества за счет отщепления функциональных групп, за счет разложения боковых цепей и концентрации в единице объема количества углеродных атомов.

7. Угли Узгенского бассейна, по нашим исследованиям и исследованиям лаборатории треста «Средазуглеразведка», характеризуются невысокой зольностью, низким содержанием серы и фосфора.

При самостоятельном коксовании в лабораторных условиях газовые и газовой-жирные угли Узгенского бассейна дают хорошо проплавленный, но сильно трещиноватый кокс с пониженной механической прочностью.

Коксовые жирные угли дают хорошо проплавленный мелкопористый с металлическим блеском слаботрещиноватый кокс, средней механической прочности.

72544.

