

Г. А. МУСТАФИНА

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ УГЛЕЙ РАЗНОЙ СТАДИИ МЕТАМОРФИЗМА В ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ.

Сообщение 1. Органические микрокомпоненты углей Шубаркольского месторождения и Майкюбенского бассейна

На территории Казахстана сосредоточены огромные залежи бурых и каменных углей разной стадии метаморфизма, которые широко используются в основном для получения кокса, применяемого в металлургической промышленности, и для энергетических целей. Тем не менее в настоящее время разрабатываются процессы получения из углей моторного и котельного жидкого топлива, энергетических и технологических газов, полусинтетических ионитов, структурообразователей почв и т.д. [1–7].

Основой для получения этих продуктов служит органическая масса угля (ОМУ), которая образовалась в результате физико-химических и биохимических превращений различных растительных материалов под воздействием разнообразных геологических факторов [1, 8]. Основными составляющими ОМУ являются многочисленные, однородные по своим оптическим и химико-физическим свойствам, органические и неорганические микрокомпоненты (мацералы), исследованием которых занимается угольная петрология. Петрографическое исследование углей имеет большое теоретическое и практическое значение, так как особенности технологических и химических свойств угля характеризуются мацеральным составом.

Согласно существующей генетической классификации и ГОСТ 9414-74 [9–11], органические микрокомпоненты углей подразделяются на три группы: витринит, липтинит (экзинит) и инертинит. Каждая группа, в свою очередь, включает ряд мацералов, которые объединяются либо по их исходному происхождению (липтинит), либо по характеру консервации (витринит и инертинит).

Витриниты и семивитриниты – это продукты углефикации гуминовых кислот, образующиеся в основном из лигнина и целлюлозы.

Мацералы группы *липтинита* (жиры, смолы, воски, спорополенин) произошли из растительных остатков с повышенным содержанием водорода. Мацералы группы *инертинита* (фюзинит, семифюзинит, макринит, микринит) произошли в основном из деградированных древесных волокон. Для них характерен высокий показатель отражения.

Все микрокомпоненты образовались путем гелификации или фюзенизации исходного растительного материала. В процессе гелификации накопленный растительный материал подвергался коллоидно-химическим превращениям, постепенно переходя в коллоидный раствор, затем через стадию «студня» – в гидрозоль. Фюзенизация – это процесс изменения растительного материала в окислительной среде.

К гелифицированным микрокомпонентам относятся мацералы группы витринита, фюзенизированным – мацералы группы инертинита. Гелифицированные и фюзенизированные микрокомпоненты резко различаются по химическим и технологическим свойствам.

Мацералы, подобные фюзиниту, семифюзиниту и микриниту, обладают при нагревании такими же свойствами, как и инертные вещества – *инертиниты* (*карбинит*). Эти мацералы имеют более высокое содержание углерода, по сравнению с витринитом, для них характерна низкая окислительная способность. Мацералы группы липтинита богаты водородом, при нагревании превращаются в пластичный плав, который большей частью отгоняется после дегтя; липтиниты как таковые не коксуются (эта группа мацералов называется иначе *гидринитом*). Наилучшей коксообразующей составляющей угля является витринит (содержание летучих 19–33%).

Со строением мацералов тесно связана их реакционная способность. Обозначился интерес к изучению поведения мацералов в процессах ожижения угля. Автоклавные опыты с тетралином показали достаточно высокую реакционную способность витринита и экзинита в этом процессе [12].

Конверсия угля в растворимые этилацетатом жидкие продукты и газы в расчете на беззольное сырье составила для семифюзенизированного концентрата 40–41%, а фюзинита – 12–25%. Эти мацералы считаются малореакционноспособными в процессах ожижения.

В настоящей работе приведены результаты исследований органических микрокомпонентов углей Шубаркольского месторождения и Майкюбенского

бассейна, которые относятся к гумусовым углям мезозойского возраста нижнеюрского периода. По комплексу петрографических признаков и по фаціальным условиям осадконакопления угли изученных месторождений представляют два типа углеобразования, характерных для нижнего мезозоя Казахстана: гелитолитовый (кларен) и фюзенолитовый (дюрен), с преобладанием клареновых углей.

Угли Шубаркольского месторождения относятся к углям смешанного типа: кларен, дюрен и кларен-дюреновый тип. Сложены угли преимущественно остатками высших растений, в меньшей степени низших. Остатки высших растений представлены стеблевыми и паренхимическими тканями кустарниково-травяных растений и устойчивыми к разложению липоидными компонентами – спорами, кутикулой, смоляными тельцами.

Структура угля обусловлена фрагментами гелифицированного вещества, особенностью которого является слабосохранившаяся структура стеблевых и листовых тканей (табл. 1). Основной массой в углях является слабоструктурированное витринизированное вещество.

Витринизированное вещество в целом сложено паренхимическими тканями с различной гелификацией. Основным углеобразующим веществом является гелифицированная масса, наиболее часто имеющая преколинитовую, реже посттелинитовую, в редких случаях теллинитовую и коллинитовую структуру. На всех стадиях гелификации основная

масса сохранила следы структуры растительных тканей, подвергшихся разложению.

Семивитринизированное вещество представлено редкими линзами α-ксилинита, β- и γ-паренхита, которые часто обрамлены черной, возможно, фюзенизированной кутикулой.

Фюзенизированное вещество представлено редкими линзами β-фюзенита, мелкими обломками бесструктурных и структурных остатков растительных тканей, которые довольно равномерно распределяются в основной гелифицированной массе. В углях с атритовой фрагментарной структурой отмечаются линзочки β-семифюзенита, фрагменты микринита, единичные микросклероции, часть атрито-фюзенита.

Липоидное вещество представлено микроспорами, нитевидной кутикулой, окаймляющей паренхимную ткань, редко отмечаются смоляные тельца, суберинит, микроспоры.

Сапропелевое вещество представлено двумя видами: первый – овальные включения талломальгинита светло-желтого цвета со слабозаметным губчатым строением. Эти включения относят к водорослям типа Pi Lo Sp. Этот вид сапропелевого вещества обнаружен во всех выделенных микролитотипах угля. Содержание его колеблется от единичных включений до 5–6 %.

Подсчет микрокомпонентного состава рядовых углей показал, что угли пластов Верхних, Средних и Нижних горизонтов обладают довольно близким

Таблица 1. Органические микрокомпоненты углей Шубаркольского месторождения

Исходный растительный материал	Группа витринита	Группа семивитринита	Группа семифюзенита	Группа фюзенита
Шубаркольское месторождение				
Лигнино-целлюлозные ткани	α-витринит	α-семивитринит	α-семифюзенит	α-фюзенит
Стеблевые ткани и листовая паренхима	β-витринит	β-семивитринит	β-семифюзенит	β-фюзенит
	γ-витринит	γ-семивитринит	γ-семифюзенит	γ-фюзенит
	Δ-витринит	Δ-семивитринит	Δ-семифюзенит	Δ-фюзенит
Неопределимые растительные остатки	Десминит	Семидесминит	Семимикринит	Микринит
Липоиды	Группа липтинита			
	Экзинит	Резинит (Смоляные тельца)		Суберинит (Субериновые вещества)
(Альгиниты)	Группа альгинита			
	Водоросли		Структурные Бесструктурные	

Примечания. 1 – шрифтом выделены наиболее распространенные микрокомпоненты; 2 – скобками заключены очень редко встречающиеся микрокомпоненты.

Таблица 2. Вещественно-петрографический состав углей Шубаркольского месторождения

Угольный горизонт, индекс пласта	Содержание микрокомпонентов на чистый уголь, %					R _o , %	Выход концентрата, %	W ^a , %	A ^{daf} , %	V ^{daf} , %
	Vt	S _{vt}	L	I	Σ отощающих					
Уголь исходный рядовой										
Верхний 2В	82	3	6	9	11	–	–	6,5	8,8	42,6
1В	87	1	4	8	9	–	–	6,5	8,6	42,6
Средний	88	2	3	7	8	–	–	7,5	20,2	39,0
Нижний Н ₁	87	3	3	7	9	–	–	5,5	5,1	40,4
Концентрат плотности менее 1,4 г/см ³										
Верхний 2В	85	3	4	8	10	0,54	80,9	5,1	2,8	42,8
1В	88	1	3	8	8	0,54	85,1	4,3	2,9	41,9
Средний	87	2	4	7	8	0,58	72,9	6,8	4,0	37,9
Нижний Н ₁	87	4	8	1	11	0,56	84,6	5,4	3,6	40,3

петрографическим составом и характеризуются небольшим содержанием минеральных примесей (табл. 2) [13].

Содержание компонентов группы витринита в чистом угле пластов всех трех горизонтов колеблется в пределах 82–87 %, Σ отощающих компонентов составляет 8–11 %, а фюзенизированных (инертнит) – 7–9 %.

По технологическим и генетическим признакам угли Шубаркольского месторождения относятся к маркам Д, группе 1Д, подгруппе 1ДВ.

Угли Майкюбенского бассейна гумусовые, бурые 3Б, близкие к каменным. Показатель преломления витринита (по данным Н. М. Крыловой) составляет 1,72–1,75, отражательной способности – 0,49–0,50 [14, 15].

Основными углеобразователями являются гелифицированные остатки древесины и листьев, в меньшей степени механических и пробковых тканей. Фюзеновые и семифюзеновые фрагменты встречаются значительно реже; представлены они остатками стеблей, иногда листьев, липоидные компоненты только изредка образуют тонкие прослойки липтобиолитов среди клареновых и дюрено-клареновых углей. Сапропелевый материал встречается лишь в нижних горизонтах продуктивной толщи. В целом в Майкюбенском бассейне доминируют гумусовые угли, редко встречаются сапропелево-гумусовые, среди гумусовых, в свою очередь, преобладают угли класса гелитолитов, меньше распространены фюзе-

нелиты, смешанные кларено-дюрены и липтобиолиты.

Витринизированное вещество представлено остудневшими фрагментами стеблевых тканей, преимущественно древесины (60–70 %), однородной в основной массе, с примесью коровых и листовых тканей. Микроструктура гомогенно-фрагментарная.

Фюзенизированное вещество в углях фюзено-клареновых чаще представлено черным непросвечивающим фюзеном, гелифицированными стеблевыми тканями семифюзена. Из липоидов встречаются остатки спор и пыльцы. Анализ вещественно-петрографического и химического состава углей Майкюбенского бассейна (I, II – III, I, IV – T) (табл. 3) отражает компонентный и элементный состав органической массы углей.

Основным петрографическим составляющим в горизонте I, II – III является витринит и в небольшом количестве содержатся фюзинит, липтинит.

Сравнение количественного состава петрографических составляющих горизонтов I и II – III показывает уменьшение витринита, липтинита от I – III к II – III и увеличивается содержание фюзенизированных компонентов. В горизонтах от I – III к II – III отмечается уменьшение выхода летучих, изменяется химический состав: увеличивается содержание водорода и уменьшается количество кислорода. Закономерность, отмеченная в горизонтах I – III и II – III, сохраняются и в горизонтах I – T и IV – T.

Таблица 3. Вещественно-петрографический и химический состав углей Майкюбенского бассейна

Горизонт	V _т , %	J, %	L, %	W ^a , %	A ^{daf} , %	V ^r , %	На горючую массу, %				
							C	H	N	S	O
I – Ш	83	12	5	12	18	44	74	4,2	1,12	0,50	20,08
II – Ш	67	32	1	12	21	41	74	5,0	1,05	0,45	19,50
I – Т	82	10	8	12	16	41	74	5,2	1,05	0,45	19,30
IV – Т	51	47	1	10	21	40	76	5,1	1,20	0,58	17,20

Примечание. I, II – Ш – угли месторождения Шоптыколь; I, IV – угли месторождения Талдыколь.

Угли верхних горизонтов содержат больше гелифицированных (реакционноспособных) компонентов, а нижних более обогащены фюзенизированными (карбонизированными) компонентами. Разные процессы образования органических компонентов соответственно определяют различие их структуры и реакционной способности.

Таким образом, результаты петрографических исследований углей Шубаркольского месторождения и Майкюбенского бассейна показывают, что данные угли являются гумусовыми, среди которых преобладают угли класса гелитолитов. Органические микрокомпоненты представлены реакционноспособным витринизированным веществом с незначительным включением фюзенизированных, семифюзенизированных и липоидных компонентов. Структура углей обусловлена в основном фрагментами гелифицированных тканей высших, в редких случаях низших растений. Такой микрокомпонентный состав определяет возможность использования их для синтеза полусинтетических материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Камнева А.И., Платонов В.В. Теоретические основы химической технологии горючих ископаемых. М.: Химия, 1990. 288 с.
2. Кричко А.А., Лебедев В.П., Фарберов И.Л. Нетопливное использование углей. М.: Недра, 1978. 215 с.
3. Предпатент РК № 12500. Способ очистки сточных вод / Аккулова З.Г., Дюсембаева С.Е., Мустафина Г.А., Абдыгалимова С. М.; опубл. 2003.
4. Предпатент РК №28974. Красящее вещество и способ получения. / Аккулова З.Г., Мустафина Г.А., Беляев С.В. и др.; опубл.06.10. 1998.
5. Аккулова З.Г., Кричевский Л.А., Мустафина Г.А. Исследование структурообразователей почв на основе гуминовых кислот и производных гликонитрила // Известия АН КазССР. 1991. №5. С. 64-68.
6. Рябова И.Н., Мустафина Г.А., Аккулова З.Г. и др. Поликонденсация углегуминовых кислот с альдегидами // Труды

международ. научной конференции «Наука и образование – ведущий фактор стратегии 2030». Караганда, 2001. С. 349-351.

7. Теоретическое обоснование технологии каталитической гидрогенизационной переработки углей Центрального Казахстана и другого тяжелого углеводородного сырья для получения моторных и котельных топлив, гуминовых препаратов, синтетических полимеров: отчет о НИР/ ИОСУ МОН РК. Караганда, 2003. 240 с.

8. Шмак Э. и др. Петрология углей. М.: Мир, 1978. 544 с.

9. ГОСТ 9441. 1-94 (ИСО 7404.1-81) – Уголь каменный и антрацит. Методы петрографического анализа. Часть 1. Словарь терминов. М.: Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Изд-во стандартов, 1995. 27 с.

10. ГОСТ 25543-88 – Угли бурые, каменный и антрацит. Классификация по генетическим и технологическим параметрам. - Изм. №1 от 28.08.90. Изм. №2 от 01.01.05 (№190 от 12.06.04). М.: Государственный стандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1995. 27 с.

11. ГОСТ 12112-78-94 (ст. СЭВ 5431-85) – Угли бурые. Методы определения петрографического состава. – Введ. 1993. М.: Государственный стандарт Союза ССР: Изд-во стандартов, 1993. 27 с.

12. Davidson R.M. Molecular structure of coal // IFA Coal Research. London. Coal Science, 1982. V. 1. P. 83-160.

13. Составление справочно-информационного атласа юрских углей Центрального Казахстана: отчет Прогнозно-геологической партии Центрально-Казахстанского территориального управления охраны и использования недр (ЦКТУО и ИН). Караганда, 1996. С. 53-64. Государственный регистрационный № 42-89-34/3.

14. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР // Атлас. В 5 т. М., 1973. Т. 3, кн. 2. С. 152-193.

15. Геология месторождений угля и горючих сланцев СССР // Атлас. В 5 т. М., 1973. Т. 3, кн. 2. С. 231-252.

Резюме

Шұбаркөл және Майкүбен кен орындары (мезозойлық жасы, ерте юр кезеңінде) гумус көмірлерінің органикалық микрокомпоненттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Бұл көмірлердің органикалық микрокомпоненттері реакциялық қабілеттері витриниттық заттың құрамына фюзенитпен және липоид компоненттері қосылысы арқылы көрсетілген.

УДК 552.2+662.642

КарГУ
10.02.06г.

Поступила