

Пинчук В.А. – канд. техн. наук, доц., НМетАУ

Губинский М.В. – д-р техн. наук, проф., НМетАУ

Потапов Б.Б. – канд. техн. наук, проф., НМетАУ

Живолуп С.Г. – магистр, НМетАУ

Шарабура Т.А. – аспирант, НМетАУ

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЙ ПОДХОД К ОПРЕДЕЛЕНИЮ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ УГЛЯ

Проведен анализ структуры ископаемых углей, рассмотрены соединения, отражающие особенности строения органического вещества и состава угля, и приведены значения их энтальпий образования. Представлена методика определения энтальпии образования органической массы угля. Показано, что энтальпия образования органической массы угля возрастает от отрицательных значений для низкометаморфизированных углей до положительных величин для углей высоких стадий метаморфизма.

В связи с отсутствием достаточных запасов нефти и природного газа в Украине основным источником энергии и химическим сырьем остаются твердые горючие ископаемые. Запасы угля являются важным национальным природным ресурсом Украины и достаточны для обеспечения ее потребностей в энергии. Согласно энергетической стратегии Украины объем потребления угля в 2015 г увеличится до 98,7 млн.т [1]. Основная масса угля, добываемого в Украине, отличается низким качеством из-за повышенного содержания минеральных примесей, влаги и серы. Однако, при целенаправленном воздействии на структуру угольного вещества возможно максимально реализовать физико-химический потенциал такого угля с учетом выполнения технологических, экологических и экономических требований потребителя к конечному продукту [2, 3].

Поэтому определение взаимосвязи между структурой, физико-химическими и технологическими свойствами углей является актуальной задачей, позволяющей определять рациональные способы добычи, переработки и использования угля с точки зрения энергетики, экономики и экологии.

Угли отличаются большим природным разнообразием (бурые,

длиннопламенные, газовые, жирные, коксовые, тощие, антрациты), поскольку они образовывались из продуктов биохимического и физико-химического материала в различных геологических условиях изменения органической массы угля. Органическая масса угля - сложная смесь веществ, различающихся по химическому строению, физической структуре и свойствам [3, 4]. Различия в вещественном составе и степени метаморфизма обусловили большую дифференциацию технологических свойств углей. Учитывая особенности структуры и состава угля, определяющие его технологические свойства, возможно прогнозировать показатели эффективности использования твердого топлива в различных энерготехнологических процессах.

Одним из интегральных показателей, позволяющий оценить структуру, состав, влагосодержание угля, является энтальпия образования, которая представляет собой энергию, выделяющуюся или поглощающуюся, в зависимости от вида энергетических и химических преобразований, при термической переработке угля [3, 4]. Именно она позволяет объективно оценить его энергетические возможности, необходимые для определения рационального способа переработки и воздействия на уголь.

Большинство термодинамических расчетов разнообразных химических и термических процессов с участием угля основываются на представлении состава угля, как суммы атомов основных элементов. При таком подходе не учитывается органическое строение угля, а, следовательно, потенциальная энергия, заключенная в нем. Использование энтальпии образования угля позволяет учесть указанные факторы.

Энтальпия образования угля зависит от элементов и соединений его составляющих. Все угли состоят в основном из углерода, водорода и кислорода, а также азота и серы. Доля углерода увеличивается со степенью углефикации – 65 % для бурых углей и более 91 % для антрацитов; соответственно, снижается содержание кислорода (от 30 до 2 %) и водорода (от 8 до 4 % и менее). Содержание азота и серы меньше зависят от степени углефикации и составляет приблизительно 0,5 – 2 % азота и 0,5 – 3 % серы [5].

Соединения углерода и водорода в угле представлены различными углеводородными соединениями, энтальпия которых изменяется от -192,7 до 620,3 кДж/моль [5 – 7].

В органической массе углей преобладающим элементом среди гетероатомов (N, O, S) является кислород. При анализе распределения кислорода в структуре угля обычно ограничиваются идентификацией нескольких форм: $O_{\text{фен}}$ (фенольные гидроксилы), O_{COOH} (карбоксильные группы), $O_{\text{C=O}}$ (карбонильный кислород), O_{OMe} (метокси-группы –

ОСН₃). Наибольшей реакционной способностью обладают карбоксильные группы [6-8]. Энтальпия образования кислородсодержащих соединений в угле составляет -2,5 до -551,23 кДж/моль, в зависимости от вида соединения [7].

Среди гетероатомов органической массы углей сера и азот занимают подчиненное положение в сравнении с кислородом, особенно на низких и средних стадиях метаморфизма. Кроме того, показатели N^{daf} и S^{daf} в сравнении с O^{daf} не проявляют столь ярко выраженной зависимости от степени углефикации и петрографического состава угля. Органическая сера углей подразделяется на тиофеновую ароматических гетероциклах S_{ar} и сульфидную в составе алифатических сульфидов S_{al} . При этом в антрацитах доля тиофеновой серы больше, чем в бурых углях. Энтальпия образования серосодержащих соединений в угле составляет от -88 до 231 кДж/моль [6 – 9].

Азот в углях присутствует, главным образом, в пирролоподобных (NH) и пиридоподобных структурах (N_{py}), а энтальпия образования этих соединений изменяется от -87,8 до 209 Дж/моль [6 – 9].

Кроме того, для определения экологических характеристик термических превращений и возможностей снижения вредных выбросов при переработке, важное значение имеет выявление количественного соотношения форм серы и азота в органической массе для различных марок углей.

В соответствии с рассмотренными выше свойствами структура органической массы углей различных стадий метаморфизма может быть представлена группой индивидуальных органических соединений, отражающей особенности строения органического вещества, элементный и функциональный составы, что при известных значениях энтальпии образования этих соединений позволит оценить энтальпию образования органической составляющей углей.

Для определения энтальпии образования органической массы угля предлагается ее представить в виде некоторого фрагмента, тогда энтальпия его образования $\Delta_f H_{орг}^0$ составит:

$$\Delta_f H_{орг}^0 = \sum_{k=1}^s m_k \cdot \Delta_f H_k^0, \quad (1)$$

где m_k – число молей k-го компонента; $\Delta_f H_k^0$ – стандартная энтальпия образования k-го компонента в твердом состоянии (при температуре 298,15 К и атмосферном давлении).

При таком подходе фрагмент органической массы, содержащий, например, 100 атомов углерода, представляется эмпирической формулой $C_{n_1} H_{n_2} O_{n_3} N_{n_4} S_{n_5}$, где $n_1 = 100$. Значения остальных n_2 - n_5 находят

по данным элементного состава угля для сухого беззольного состояния (% на *daf*).

Молекулярная масса рассматриваемого фрагмента органической массы составит:

$$M = \sum_{i=1}^5 a_i \cdot n_i, \quad (2)$$

где n_i – число атомов i -го химического элемента в выбранном фрагменте органической массы угля; a_i – атомные массы i -го химического элемента ($a_i = 12,011$; $1,008$; 16 ; $14,007$ и $32,066$ соответственно).

При моделировании фрагмента органической массы угля необходимо определить, какими видами соединений будет формироваться данный фрагмент органической массы. При этом определяется соотношение между двумя основными формами органической серы угля (тиофеновой и сульфидной), двумя основными формами азота (пирролоподобной и пиридоподобной), функциональными формами кислорода и число молей каждого из этих соединений, с учетом числа атомов углерода, водорода и других элементов. Т.е. фрагмент органической массы угля формируется двумя серосодержащими соединениями, двумя азотосодержащими соединениями и от трех до семи кислородсодержащими соединениями.

Формирование фрагмента органической массы угля заключается в составлении различных молекулярных моделей выбранных соединений соответствующих групп. Молекулярная модель должна адекватно отражать особенности строения органической массы угля, а число молей m_k , с одной стороны, должно соответствовать общей молекулярной массе рассматриваемого фрагмента:

$$M = \sum_{k=1}^s m_k \cdot M_k, \quad (3)$$

где M_k – молекулярная масса k -го компонента.

И, с другой стороны, подчиняется условиям атомного баланса:

$$n_i = \sum_{k=1}^s m_k \cdot n_{k,i}, \quad k=1 \dots s \quad (4)$$

где $n_{k,i}$ – число атомов i -го химического элемента в k -том молекулярном компоненте, моделирующем угольную структуру.

При определении числа молей m_k различных сочетаний компонентов угля проводится перебор всех возможных вариантов молекулярной модели. Полученные данные статистически обрабатываются, и определяется среднее значение энтальпии образования для каждой из марок углей.

Как показали расчетные исследования по предложенной методике, энтальпия образования органической массы угля изменяется в пределах от -4800 кДж/моль до 600 кДж/моль. Повышение содержания углерода в угле сопровождается сдвигом в положительную сторону значений энтальпии образования. Энтальпия образования органической массы угля возрастает от отрицательных значений для низкотемпературных углей до положительных величин для углей высоких стадий метаморфизма. Рост энтальпии образования органической массы угля с повышением стадий метаморфизма обусловлен снижением доли кислородсодержащих структур при соответственном увеличении доли ароматических углеводородов с положительной энтальпией образования.

Уголь, добываемый из месторождения, содержит влагу и минеральные компоненты. При термической переработке углей происходит нагрев минеральной массы до высоких температур, в результате чего вещества минеральной массы претерпевают превращения, включая процессы разложения и образования новых веществ при различных взаимодействиях. Уголь при переработке может использоваться как в рабочем состоянии, так и в подсушенном, что отражается на исходном составе топлива. Известно, что зольность и влажность имеют большое влияние на энергетические характеристики угля, и их необходимо учитывать в расчетах энергетического потенциала угля в целом [10].

Таким образом, энтальпию образования угля следует рассматривать, как сумму энтальпий образования органической части, минеральной части и влаги, с учетом доли этих составляющих в массе угля. В дальнейшем анализ полученных данных позволит оценить количественный вклад каждой группы соединений органической массы, влаги, минеральных компонентов и определить эффективные направления использования, учитывающие особенности каждой из марок углей. При этом, если в угле наблюдается повышенное содержание соединений азота, серы, кислорода или влаги, то необходимо использовать его в тех технологиях, где они будут выступать не в качестве балласта, а в качестве реагентов. Кроме того, с помощью предварительного воздействия на систему связей элементов структуры угля можно максимально реализовать его энергетический потенциал в процессе переработки.

Выводы

1. Для увеличения масштабов использования угля в энергетике и промышленности необходимо разрабатывать новые пути его рационального использования. Для определения способов воздействия на

угольную структуру необходимо знать строение органического вещества. Определение взаимосвязи между структурой и физико-химическими и технологическими свойствами углей дает возможность выбора наиболее эффективного воздействия на его структуру.

2. Целенаправленным воздействием на структуру угольного вещества в процессе добычи, переработки и использования, можно максимально реализовать физико-химический потенциал углей Украины.

3. Интегральным показателем оценки энергетических и потребительских свойств угля является его энтальпия образования.

4. Разработана, опробована и адаптирована методика определения энтальпии образования угля, основу которой составляют следующие положения:

– структура органической массы углей различных стадий метаморфизма представляется группой индивидуальных органических соединений, отражающих особенности строения, элементарный и функциональный составы;

– для определения энтальпии образования органической массы угля предлагается органическую массу угля представить в виде некоторого фрагмента, описываемого эмпирической формулой $C_{n_1}H_{n_2}O_{n_3}N_{n_4}S_{n_5}$;

– в рассматриваемом фрагменте органической массы угля определяется соотношение между двумя основными формами органической серы угля, двумя основными формами азота функциональными формами кислорода, от трех до семи кислородсодержащими соединениями, и определяется число молей каждого из этих соединений, с учетом числа атомов углерода, водорода и остальных элементов;

– формирование фрагмента органической массы угля включает перебор различных молекулярных моделей выбранных соединений соответствующих групп, для определения средних составов и, следовательно, средних значений энтальпии образования исследуемой марки угля.

5. Расчетными исследованиями установлено, что энтальпия образования органической массы угля изменяется в пределах от – 4800 кДж/моль для низкометаморфизированных углей до 600 кДж/моль для углей высоких стадий метаморфизма. Рост энтальпии образования органической массы угля с повышением стадий метаморфизма обусловлен снижением доли кислородсодержащих структур при соответственном увеличении доли ароматических углеводородов с положительной энтальпией образования.

6. Дальнейшие исследования будут направлены на определение вкладов органической, минеральной частей и влаги в общий энергети-

ческий потенциал углей и, на основе анализа этих данных, определение рациональных методов использования и переработки углей различных стадий метаморфизма.

Список литературы

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 р. (постанова Кабінету Міністрів України від 15 березня 2006 р. № 145-р).
2. Потапов Б.Б., Пинчук В.А. Оценка термодинамического потенциала углей Украины // *Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.* – Днепропетровск: «ПП Грек О.С.». – 2006. – С. 278 – 284.
3. Саранчук В.І., Ільяшов М.О., Ошовський В.В., Білецький В.С. *Основи хімії і фізики горючих копалин.* – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
4. Глущенко И.М. *Химическая технология горючих ископаемых.* – К.: Выш. шк., 1985. – 447 с.
5. *Химические вещества из угля / Под ред. Калечица И.В.* – М.: Химия, 1980 г. – 616 с.
6. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых // *ХТТ.* 2004 г. № 6. – С. 10– 31.
7. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. *Thermodynamical Data of Organic Compounds.* L., N.Y.: Chapman and Hall, 1986. – 792 p.
8. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. *Химическая термодинамика органических соединений.* М.: Мир, 1971. – 807 с.
9. Гагарин С.Г. *Формы серы и азота в органической массе углей (Обзор) // Кокс и химия.* 2003 г. № 7. – С. 31 – 39.
10. Пинчук В.А., Потапов Б.Б., Шарабура Т.А. *Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей// *Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.* – Днепропетровск: «ПП Грек О.С.». – 2008. – С. 228 – 235.*

Рукопись поступила 26.06.2009 г.