

# ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА УГЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

## FORMATION ENTHALPY AND EVALUATION OF THE POWER POTENTIAL OF DIFFERENT TYPES OF COALS

**Валерия Пинчук**

Национальная металлургическая академия Украины, кафедра  
промышленной теплоэнергетики

### **Abstract**

To estimate the power value of coal in Ukraine and to select rational direction of coal application the formation enthalpy of different types of Ukrainian coal is defined. The structure of coal is analyzed, the compounds which are reflecting the structural features of organic matter in different types of coal are considered. Quantitative relationships of various compounds distribution in the organic structure of coals are obtained and their contribution to the total power potential is established. The dependence of the coal formation enthalpy by degree of coalification and the oxygen content is obtained. The influence of moisture and ash content of coal to the total enthalpy of coal's formation is shown.

**Keywords:** coal, power value, the formation enthalpy, structure, organic, oxygen-containing compounds, functional groups

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]. 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 [3-5]. 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 [3-5]. 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),  $O_{\text{COOH}}$  (карбоксильные группы),  $O_{\text{C=O}}$  (карбонильный кислород),  $O_{\text{OMe}}$  (метокси-группы –  $\text{OCH}_3$ ). 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]. Кислородсодержащие группы оказывают большое влияние на термическую стойкость, сорбционную активность, смачиваемость, спекаемость, коксуюемость и другие свойства угля.

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].

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.

Вследствие смесового характера угольного вещества структуру органической массы угля необходимо рассматривать как наложение разнообразного типа соединений с известными энтальпиями образования. Каждое из этих соединений отражает те или иные особенности строения, устанавливаемые с помощью различных химических и физико-химических методов исследования структуры угля [6].

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

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

где  $m_k$  – число молей k-го компонента;  $\Delta_f H_k^o$  – стандартная энтальпия его образования 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  $n_i$  ( $i=2,3,4,5$ ) находят по данным элементного состава угля для сухого беззольного состояния (% на *daf*).

Молекулярная масса рассматриваемого фрагмента органической массы составит:

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

при  $a_i = 12,011; 1,008; 16; 14,007$  и  $32,066$  соответственно.

Для подбора индивидуальных соединений, моделирующих структуру органической части угля необходимо проанализировать какие группы органических соединений могут описывать уголь.

Как показано ранее, в процессе метаморфизма идет превращение разнохарактерных составляющих в структуре угля от компонентов, которые имеют неразвитую систему соединения и содержат большое количество кислорода и алифатических фрагментов разных водородных связей, до трехмерной однородной структуры с полисоединенной системой большого размера с минимальным содержанием водорода и гетероатомов.

Исходя из этого, подбор индивидуальных соединений, моделирующих условную смесь, начинается с веществ, содержащих серу и азот. Если молекулы этих веществ включают только по одному гетероатому, то числа молей S- и N-содержащих соединений составляет соответственно:  $m_V = n_5$ ;  $m_{IV} = n_4$ . По этим данным при известном числе атомов С и Н в молекулах выбранных эталонных соединений можно определить их вклады в общее содержание атомов углерода  $\Delta n_1 = \Delta n_{1,S} + \Delta n_{1,N}$  и водорода  $\Delta n_2 = \Delta n_{2,S} + \Delta n_{2,N}$  и после вычитания значений  $\Delta n_1$  и  $\Delta n_2$  соответственно из  $n_1$  и  $n_2$  найти атомные параметры остальной части смеси, описывающей суммарно углеводородную и кислородсодержащую структуры с общей брутто-формулой  $C_qH_pO_{n_3}$ , где  $q = n_1 - \Delta n_1$ ;  $p = n_2 - \Delta n_2$ ;  $n_3$  – исходное число атомов кислорода в рассматриваемой структуре.

Для передачи этой формулы требуется от трех до пяти типов (в зависимости от стадии метаморфизма) кислородсодержащих соединений с различным числом атомов С, Н и О в их молекулах. Для углей низкой стадии метаморфизма подбор трех замыкающих модельных соединений с

числом молей соответственно  $m_I, m_{II}, m_{III}$  осуществляется решением матричного уравнения:

$$\begin{bmatrix} n_{C,I} & n_{C,II} & n_{C,III} \\ n_{H,I} & n_{H,II} & n_{H,III} \\ n_{O,I} & n_{O,II} & n_{O,III} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} m_I \\ m_{II} \\ m_{III} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} q \\ p \\ n_3 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

здесь  $n_{C,k}, n_{H,k}, n_{O,k}$  – соответственно числа атомов С, Н и О в молекулах  $k$ -го соединения ( $k=I, II, III$ ). Алгоритм решения задачи включает перебор различных троек молекулярных моделей из базы данных, которые удовлетворяют условиям линейной независимости стехиометрических коэффициентов и неотрицательности решения системы. Базисные компоненты должны адекватно отражать особенности строения органической массы угля, а число их молей  $m_k$ , с одной стороны, должно соответствовать общей молекулярной массе рассматриваемого фрагмента:

$$M = \sum_k m_k M_k, \quad (4)$$

где  $M_k$  – молекулярная масса  $k$ -го компонента ( $k=I, II, III \dots N$ ), и с другой – подчиняется условиям атомного баланса:

$$n_i = \sum_k m_k n_{k,i}, \quad (5)$$

где  $n_i$  – число атомов  $i$ -го химического элемента в выбранном фрагменте органической массы угля;  $n_{k,i}$  – то же в  $k$ -том молекулярном компоненте, моделирующем его структуру. При поиске числа молей  $m_k$  различных компонентов «смесей», удовлетворяющих условию элементного состава угля, проводят полное рассмотрение всех вариантов из базы данных, что позволяет определить как среднее значение показателей составов, так и параметры распределения их оценок.

Согласно разработанной методике определения энтальпии образования угля [10] при ее расчете для бурого угля необходимо учитывать особенности распределения гетероатомов по различным

функциональным группам, поскольку бурые угли отличаются высоким содержанием этих составляющих. Формирование фрагмента органической массы бурого угля необходимо начать с сероорганических соединений с последующим переходом к азот- и кислородсодержащим веществам, поскольку для элементного состава бурых углей обычно выполняется соотношение  $S_{daf} < N_{daf} < O_{daf}$ . Формирование фрагмента органической массы угля заключается в составлении различных молекулярных моделей выбранных соединений соответствующих групп [11].

Расчет энтальпии образования каменных углей различен в зависимости от степени метаморфизма углей. При расчете энтальпии образования углей средней стадии метаморфизма также необходимо учитывать особенности распределения гетероатомов по различным функциональным группам. Однако следует заметить, что в отличие от углей низкой стадии метаморфизма, в которых из-за большого содержания гетероатомов углерод и водород находятся в связанной с ними структуре, в длиннопламенных и газовых углях углерод и водород встречаются уже и в виде углеводородных соединений [12]. При расчете энтальпии образования углей высокой стадии метаморфизма весь кислород рассматривается аналогично остальным гетероатомам (N, S), т.к. как содержание кислорода в этих марках невелико (<5%).

Изменение энтальпии образования органической части угольного вещества с увеличением стадии метаморфизма в соответствии с изменением содержания углерода и кислорода для различных марок углей показано на рис.1 и 2.

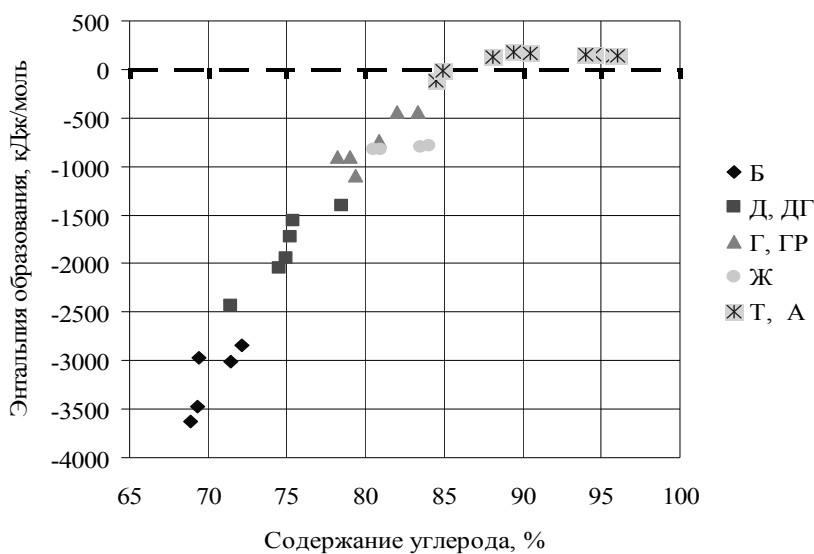


Рис.1. Зависимость энтальпии образования органической массы углей от степени углефикации

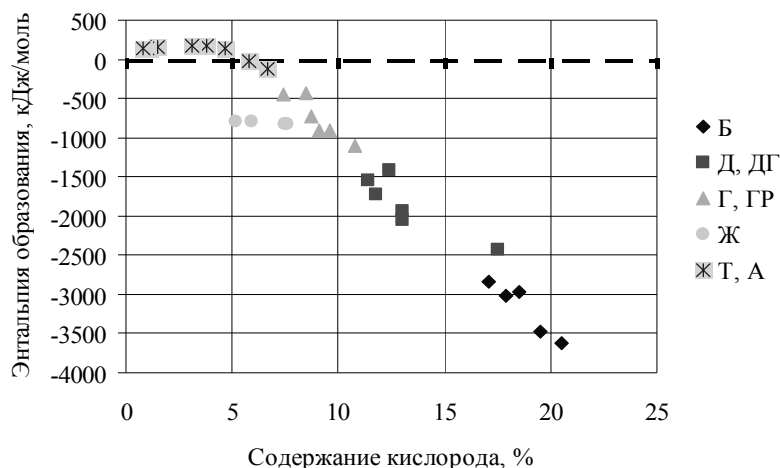


Рис.2. Зависимость энтальпии образования органической массы углей от содержания кислорода

Из полученных данных видно, что с увеличением стадии метаморфизма увеличивается энтальпия образования. Полученные данные показывают, что уголь с наименьшей степенью углефикации (бурый уголь), который содержит большое количество сравнительно низкомолекулярных фрагментов и поверхностно-активных соединений, имеет неупорядоченную структуру и большую внутреннюю поверхность, что доказывает слабость химических связей. При последующем превращении бурого угля в каменный низкой и средней степени углефикации проходит уплотнение структуры и образования химических связей между соединениями. Последующая углефикация еще больше уплотняет структуру угля, и потому больше всего метаморфизированный уголь (антрацит) выражает свойства упорядоченности структуры, подобно кристаллам. Данные по распределению индивидуальных соединений в органической структуре по маркам углей Украины представлены в табл.1.

Из полученных данных видно, что с увеличением углефикации идет перераспределение индивидуальных соединений. Как известно, уголь низкой и средней стадии метаморфизма, к которым относится бурый уголь, отличается очень большим содержанием гетероатомов, которые связали в своей структуре атомы углерода и водорода, поэтому в бурых углях отсутствуют углеводородные соединения. Таким образом, низкая энтальпия образования этих углей объясняется в основном высоким содержанием кислородсодержащих соединений (90%) и отсутствием углеводородных соединений [11]. Из полученных результатов исследований следует, что наибольшее влияние на значение энтальпии образования углей средней стадии метаморфизма также оказывают кислородсодержащие соединения (их доля составляет 71-82 %) [12].

Табл. 1 - Вклад моделирующих соединений в энтальпию образования органической части разных марок углей Украины

Марка угля	Вклад в энтальпию образования моделирующих соединений по гетероатомам (S, N, O), кДж/моль			
	$C_xH_yS_z$	$C_xH_yN_z$	$C_xH_y$	$C_xH_yO_z$
Бурый	297,37	69,69	0	-3551,82
Длиннопламенный	268,31	189,70	51,53	-2360,07
Газовый	188,01	184,89	112,63	-1238,16
Жирный	204,39	224,75	141,34	-1256,13
Тощий, антрацит	170,02	183,38	316,41	-725,30

Поскольку в этих углях присутствуют углеводородные соединения (2-7%), при разложении которых и выделяется основное количество энергии (энтальпия образования углеводородных соединений в угле составляет в среднем 310 кДж/моль в зависимости от вида соединения [6-8]), то теплотворная способность увеличивается в среднем на 9-15 % по сравнению с углями низкой стадии метаморфизма. Также видно, что с увеличением стадии метаморфизма увеличивается вклад азотсодержащих соединений. С увеличением стадии метаморфизма увеличивается вклад углеводородных соединений и для углей высокой стадии метаморфизма составляет 20-25 %.

Наибольший вклад в энтальпию образования органической части угля имеют кислородсодержащие соединения. Распределение функциональных групп кислорода по маркам углей представлено в табл.2.

Табл.2 – Распределение функциональных групп кислорода разных марок углей Украины

Марка угля	Распределение функциональных групп кислорода, %				
	$-OH_f$	$-O-$	$-C=O_{кет}$	$-C=O_{хин}$	$-COOH$
Бурый	40,24	28,02	1,99	0,94	28,81
Длиннопламенный	27,19	24,59	2,99	2,16	43,06
Газовый	28,29	20,33	11,76	23,13	16,48
Жирный	76,27	4,59	3,42	14,43	1,29
Тощий, антрацит	13,57	5,64	5,75	10,07	0,45



Исследование кислородсодержащих соединений по функциональным группам показало, что в бурых углях преимущественно содержатся гидроксильные группы –ОН ( $\approx 40\%$ ), карбоксильные группы –СООН ( $\approx 29\%$ ) и группы эфирного кислорода –О– ( $\approx 28\%$ ) [11]. Эти группы кислорода при переработке угля являются самыми энергозатратными, так как на разложение этих соединений необходимо потратить значительное количество энергии. В углях средней стадии метаморфизма преимущественно содержатся карбоксильные группы –СООН ( $\approx 43\%$ ), гидроксильные группы –ОН ( $\approx 27\%$ ), и группы эфирного кислорода –О– ( $\approx 25\%$ ) [12]. При дальнейшем увеличении стадии метаморфизма углей прослеживается перераспределение значительной части кислорода из карбоксильных групп в карбонильные кетонные и хинонные группы, что существенно отражается на суммарной энтальпии образования органической части угля. В углях высокой стадии метаморфизма все функциональные группы кислорода практически равномерно распределились, при этом значительно уменьшилось содержание эфирных групп кислорода и карбоксильных групп.

Известно, что зольность и влажность имеют большое влияние на энергетические характеристики угля, и их необходимо учитывать в расчетах энергетического потенциала угля в целом [13]. 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. Сравнительный анализ суммарного энергетического потенциала различных углей Украины представлен в табл.3.

Табл. 3– Суммарная энтальпия образования разных марок углей Украины

Марка угля	Влага, кДж/кг	Минеральная часть, кДж/кг	Органическая часть, кДж/кг	Суммарная энтальпия образования, кДж/кг
Бурый	-7419,47	-844,08	-663,78	-8927,33
Длиннопламенный	-1790,61	-1072,53	-733,93	-3597,07
Газовый	-1353,02	-768,09	-338,88	-2459,98
Жирный	-1524,83	-922,85	-387,90	-2835,59
Тощий	-778,52	-572,03	90,80	-1259,75
Антрацит	-885,91	-536,60	88,61	-1333,9

Полученные данные дополняют информацию об органической структуре углей и могут быть использованы для развития научных классификаций, устанавливающих взаимосвязь между органической структурой и технологическими свойствами угля.

Таким образом, разные твердые горючие ископаемые отнюдь нельзя считать равноценными для практического использования в различных процессах. Наиболее важными энергетическими видами топлива являются, как правило, высокометаморфизированные, относительно более термоустойчивые твердые горючие ископаемые, общая теплота сгорания которых определяется главным образом свойствами твердого остатка термической деструкции. В противоположность этому, реакционноспособные, т. е. менее метаморфизированные виды каменных углей с большим выходом летучих веществ, а также бурые угли, представляют собой ценное сырье, пригодное для химической и термохимической переработки разными методами. Полученные данные доказывают необходимость рационализации процессов добычи, переработки и использования углей с учетом особенностей органического и неорганического строения каждой марки углей.

По полученным значениям энтальпии образования углей рассчитаны значения теплоты сгорания органической массы и проведены сравнения с табличными значениями теплоты сгорания горючей массы углей. Анализ показывает, что теплота сгорания органической части выше, чем табличная теплота сгорания горючей массы в среднем 1,5-4 %, т.е. не учитывается часть энергии, заключенной в органической массе, которую возможно преобразовать в полезно используемую теплоту.

Кроме того, по полученным значениям энтальпии образования угля можно оценить температурный уровень протекания процесса термической переработки угля, а также определить необходимую марку угля и тип окислителя для удовлетворения требований по температуре процесса. Поскольку установлено количественное соотношение влияния зольности и влажности на значение энтальпии образования угля, становится возможным оценить изменение адиабатической температуры процесса при изменении этих характеристик угля без дополнительных пересчетов [13]. Проведено сравнение адиабатической температуры процессов сжигания и газификации углей различных марок, полученной при моделировании процессов с учетом органического строения угля и без. Как видно из полученных результатов для углей низкой и средней степени метаморфизма температура процессов термической переработки с учетом органического строения ниже, чем при расчетах по элементному составу в среднем на 17 %, а для высокометаморфизированных углей наоборот температура процессов термической переработки с учетом органического строения выше в среднем на 12,5 %.

#### Список литературы

1. Энергетична стратегія України на період до 2030 р. (постанова Кабінету Міністрів України від 15 березня 2006 р. № 145-р).
2. 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.
3. Глущенко И. М. Химическая технология горючих ископаемых. -К.: Выш. шк., 1985.- 447 с.
  4. Глущенко И. М. Термический анализ твердых топлив.- М: Metallurgia, 1968.-192 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., Губинский М.В.,Потапов Б.Б, Живолуп С.Г., Шарабура Т.А. Методологический подход к определению энтальпии образования угля // Metallургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.- Днепропетровск: «Новая идеология».– 2009.-С.137-143
  11. Пинчук В.А., Шевченко Г.Л., Живолуп С.Г. Структура, свойства и энтальпия образования органической массы бурых углей Украины // Metallургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.- Днепропетровск: «Новая идеология».– 2010.-С.142-148.
  12. Пинчук В.А. Структура, свойства и энтальпия образования углей средней стадии метаморфизма // Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии. Сборник научных статей. Выпуск №3(5)- Киев: «НПВК Триакон».– 2010.-С.3-10. doi: 10.23877/MS.TS.6.001
  13. Пинчук В. А., Потапов Б. Б., Шарабура Т. А. Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей// Metallургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины.- Днепропетровск: «ПП Грек О.С.».– 2008.-С.228-235.