УДК 662.764; 536.7

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ЭНТАЛЬПИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ЧАСТИ ДЛИННОПЛАМЕННЫХ И ГАЗОВЫХ УГЛЕЙ

Пинчук В.А., Губинский М.В.

Национальная металлургическая академия Украины, Днепропетровск, Украина

АННОТАЦИЯ

Проведен анализ структуры длиннопламенных и газовых углей, рассмотрены соединения, отражающие особенности строения органического вещества и состава углей средней стадии метаморфизма. Определен диапазон изменения энтальпии образования органической части длиннопламенных и газовых углей. Установлены количественные соотношения распределения различных соединений в органической структуре длиннопламенного и газового угля и их вклад в суммарный энергетический потенциал.

Установлено распределение кислородосодержащих соединений по функциональным группам. Получена зависимость энтальпии образования органической части длиннопламенного и газового углей от степени углефикации и содержания кислорода. Оценено количество энергии, заключенной в органической массе угля, которую при правильном воздействии на структуру угольного вещества и рациональной переработке возможно преобразовать в полезно используемую теплоту.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с отсутствием достаточных запасов нефти и природного газа в Украине основным источником энергии и химическим сырьем остаются твердые горючие ископаемые. Согласно энергетической стратегии Украины объем потребления угля в 2015 г. увеличится до 98,7 млн.т. [1]. 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 [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.

На данный момент существуют различные как математические, так и физические способы оценки потенциала угля, которые не всегда учитывают взаимосвязи между структурой, физико-химическими и его технологическими свойствами. Одним из интегральных показателей, учитывающим органическое строение угля, а, следовательно, и потенциальную энергию, заключенную в нем, является энтальпия образования [4].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для моделирования структуры органического вещества угля необходимо иметь представление о его химическом и физическом строении. Вследствие смесевого 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 [3-5]. Таким образом, возможно описать структуру разных марок угля Украины и оценить их энергетический потенциал с целью более рационального использования угля как энергетического, технологического или химического сырья.

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

© Пинчук В.А., Губинский М.В.

серы меньше зависят от степени углефикации и составляет, приблизительно, 0,5–2 % азота и 0,5–3 % серы [3,6].

Соединения углерода и водорода в угле представлены различными углеводородными соединениями, энтальпия которых изменяется от -192,7 до 620,3 кДж/моль [3, 5-8].

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: $O_{фен}$ (фенольные гидроксилы), OCOOH (карбоксильные группы), OC=O (карбонильный кислород), OOMe (метокси-группы – OCH_3). Энтальпия образования кислородсодержащих соединений в угле составляет -2,5 до -551,23 кДж/моль в зависимости от вида соединения [5-8].

Среди гетероатомов органической массы углей сера и азот занимают подчиненное положение в сравнении с кислородом, особенно на низких и средних стадиях метаморфизма. Органическая сера углей подразделяется на тиофеновую, в ароматических гетероциклах $S_{ar,}$ и сульфидную, в составе алифатических сульфидов S_{al}. Энтальпия образования серосодержащих соединений в угле составляет от -88 до 231 кДж/моль [5-8]. Азот в углях присутствует главным образом в пирролоподобных (NH) и пиридиподобных структурах (N_{py}), а энтальпия образования этих соединений изменяется от -87,8 до 209 Дж/моль [5-8].

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.

В качестве энергетического топлива используют угли I и II стадии метаморфизма, в частности газовые и длиннопламенные. По химическому составу такие угли представляют смесь высокомолекулярных полициклических ароматических соединений с достаточно высокой массовой долей углерода, а также воды и летучих веществ с определенным количеством минеральных примесей [3, 6].

Согласно разработанной методики определения энтальпии образования угля [9], при расчете энтальпии образования длиннопламенного и газового углей необходимо учитывать особенности распределения гетероатомов по различным функциональным группам, поскольку угли низкой и средней стадии метаморфизма отличаются высоким содержанием этих составляющих (содержат в своем составе до 18 % кислорода).

Предприятие, объединение, шахта	Элементный состав,%					ΔH_f, кДж/моль	ΔH_f, кДж/кг	$Q_{орг}$, МДж/кг
	C	H	O	N	S			
Донецкуглеобогащение								
ЦОФ «Украина»	78,5	5,1	12,4	1,8	2,2	–1408,3	–920,4	32,21
Красноармейскуголь								
Шахта №42	71,4	4,8	17,5	1,5	4,8	–2430,9	-1445,1	29,18
Первомайскуголь								
ОФ Кременная	74,5	5,8	13,4	1,7	4,6	–2047,8	-1268,0	31,77
ОФ Привальнянская	75,2	5,6	11,8	1,4	6,0	–1724,2	-1079,5	32,04
Донецкуголь								
ОФ Трудовская	75,4	5,6	11,4	1,3	6,3	–1552,5	–974,6	32,24
	75,0	5,5	13,0	1,6	4,9	–1939,5	-1211,1	31,60

Табл.1 Состав и энтальпия образования длиннопламенного угля

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. Формирование фрагмента органической массы длиннопламенного и газового углей необходимо начать с сероорганических соединений с последующим переходом к азот- и кислородсодержащим веществам, а затем углеводородных соединений. Формирование фрагмента органической массы угля заключается в составлении различных молекулярных моделей выбранных соединений соответствующих групп [9].

В таблице 1 приведены исходные данные для расчета и полученные значения энтальпии образования органической массы длиннопламенных углей ΔH_f, кДж/моль и в кДж/кг, а также высшая теплота сгорания органической массы угля $Q_{орг}$, рассчитанная с учетом полученного значения энтальпии ΔH_f.

Как видно из полученных результатов, энтальпия образования органической массы для длиннопламенных углей изменяется в пределах от –2400 кДж/моль (–1445 кДж/кг) до –1400 кДж/моль (–920 кДж/кг).

В табл.2 показан вклад каждого моделирующего соединения в общее значение энтальпии образования длиннопламенного угля.

Среднее значение энтальпии образования соединений, моделирующих органическую массу длиннопламенного угля, и их доля в общей энтальпии образования приведена на рис.1.

Из полученных результатов исследований следует, что наибольшее влияние на значение энтальпии образования органической массы длиннопламенного угля оказывают кислородсодержащие соединения (82%). Поскольку в длиннопламенных углях присутствуют углеводородные соединения (2%), 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 [5-8]), то для длиннопламенных углей теплотворная способность увеличивается, в среднем, на 9-11% по сравнению с бурыми углями.

Кислородсодержащие группы оказывают большое влияние на свойства угля [5-8]. Исследование распределения кислородсодержащих соединений по функциональным группам (рис.2) показало, что в длиннопламенных углях преимущественно содержатся карбоксильные группы –COOH (≈43%), гидроксильные группы –OH (≈27%), и группы эфирного кислорода –O– (≈25%). Эти группы кислорода при переработке угля являются самыми энергозатратными, так как на разложение этих соединений необходимо потратить значительное количество энергии

Наименование шахты, объединения	C,%	Вклад в энтальпию образования моделирующих соединений по гетероатомам (S, N, O)			
		$C_xH_yS_z$	$C_xH_yN_z$	C_xH_y	$C_xH_yO_z$
Шахта №42	71,4	277,27	232,94	74,30	–3015,47
ОФ Кременная	74,5	257,57	192,08	26,10	–2523,49
ОФ Трудовская	75,0	273,03	212,11	–5,49	–2419,11
ОФ Привальнянская	75,2	333,68	72,70	45,95	–2176,56
ОФ Трудовская	75,4	349,68	153,92	17,40	–2073,54
ЦОФ «Украина»	78,5	118,61	274,43	150,95	–1952,26

Табл.2 Вклад моделирующих соединений органической массы в энтальпию образования длиннопламенного угля

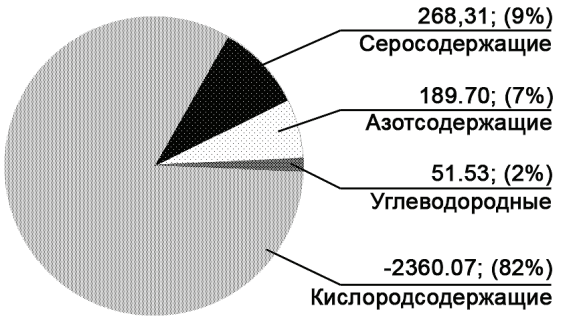

Рис.1 Вклад(кДж/моль) и доля(%) моделирующих соединений в энтальпию образования длиннопламенных углей Украины

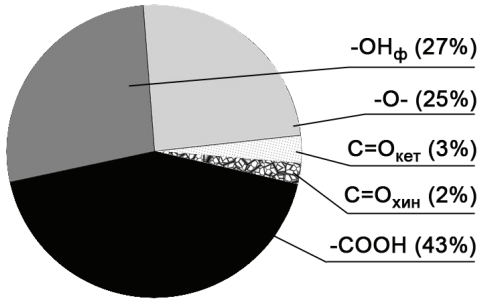

Рис.2 Распределение кислородсодержащих соединений по функциональным группам в длиннопламенных углях

В таблице 3 приведены исходные данные для расчета и полученные значения энтальпии образования органической массы газовых углей ΔH_f, кДж/моль и в кДж/кг, а также высшая теплота сгорания органической массы угля $Q_{орг}$, рассчитанная с учетом полученного значения энтальпии ΔH_f.

Как видно из полученных результатов, энтальпия образования органической массы для газовых углей изменяется в пределах от –1100 кДж/моль (–727 кДж/кг) до –440 кДж/моль (–300 кДж/кг). Как видно, у газовых углей энтальпия образования органической части выше, чем у длиннопламенных, что связано с увеличением содержания углеводородных соединений, в том числе и за счет увеличения связей С–С, а также снижением содержания кислорода, которое для длиннопламенных и газовых углей составляет в среднем соответственно 13,2% и 9%.

В таблице 4 показан вклад каждого моделирующего соединения в общее значение энтальпии образования газового угля.

Предприятие, объединение, шахта	Элементный состав, %					ΔH_f, кДж/моль	ΔH_f, кДж/кг	$Q_{орг}$, МДж/кг
	C	H	O	N	S			
Донецкуголь								
ОФ Трудовская	79,0	5,5	9,1	1,5	4,9	–901,8	–593,1	33,53
Ш. им. Абакумова	82,0	5,2	8,5	1,6	2,7	–440,2	–300,5	34,17
Красноармейскуголь								
Ш. им. Димитрова	83,3	5,4	7,4	1,7	2,2	–441,5	–306,2	34,83
Первомайскуголь								
Ш.Ново-Дружеская	78,2	5,4	9,6	1,6	5,2	–900,2	–586,1	33,16
Павлоградуголь								
Шахта	80,9	5,5	8,7	1,6	3,3	–731,9	–492,9	34,10
Волынское месторождение								
Ш. Нововолынская	79,4	5,4	10,8	1,5	2,9	–1100,3	–727,4	33,20

Табл.3 Состав и энтальпия образования газового угля

Наименование шахты, объединения	C,%	Вклад в энтальпию образования моделирующих соединений по гетероатомам (S, N, O), кДж/моль			
		$C_xH_yS_z$	$C_xH_yN_z$	C_xH_y	$C_xH_yO_z$
Ш.Ново-Дружеская	78,2	281,12	199,94	157,90	–1539,14
ОФ Трудовская	79,0	262,97	159,74	45,47	–1369,98
Ш. Нововолынская	79,4	155,07	195,74	85,04	–1536,13
Шахта	80,9	174,12	154,66	96,45	–1157,14
Ш. им. Абакумова	82,0	141,10	194,33	77,78	–853,37
Ш. им. Димитрова	83,3	113,70	204,93	213,13	–973,22

Табл.4 Вклад моделирующих соединений органической массы в энтальпию образования газового угля

Среднее значение энтальпии образования соединений, моделирующих органическую массу газового угля, и их доля в общей энтальпии образования приведена на рис.3.

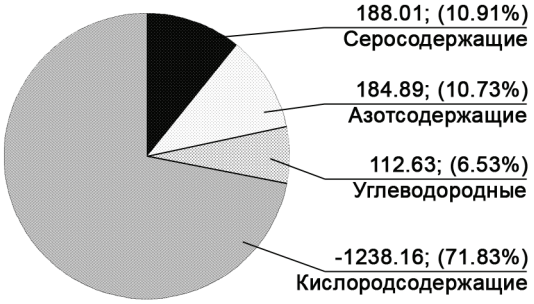

Рис.3 Вклад(кДж/моль) и доля(%) моделирующих соединений в энтальпию образования газовых углей Украины

Из полученных результатов исследований следует, что доля кислородсодержащих соединений в газовом угле снизилась до 71%, а доля углеводородных соединений возросла до 7%. Соответственно теплотворная способность газового угля увеличилась на 15,2% по сравнению с бурым и на 4,1% по сравнению с длиннопламенным.

Исследование распределения кислородсодержащих соединений по функциональным группам (рис.4) показало, что с увеличением стадии метаморфизма углей от длиннопламенных к газовым прослеживается перераспределение значительной части кислорода из карбоксильных групп в карбонильные кетонные и хинонные

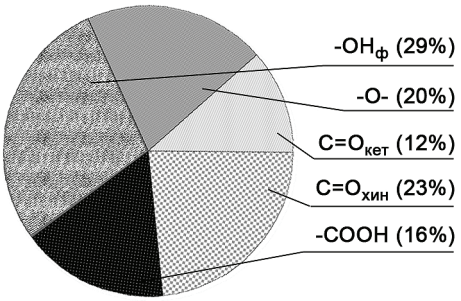

Рис.4 Распределение кислородсодержащих соединений по функциональным группам в газовых углях

группы, что отражается на суммарной энтальпии образования органической части угля.

При анализе результатов исследований получены зависимости энтальпии образования длиннопламенного и газового углей от степени углефикации и содержания кислорода (рис.5, 6). Как видно энтальпия образования увеличивается с увеличением степени углефикации и уменьшается с увеличением содержания кислорода

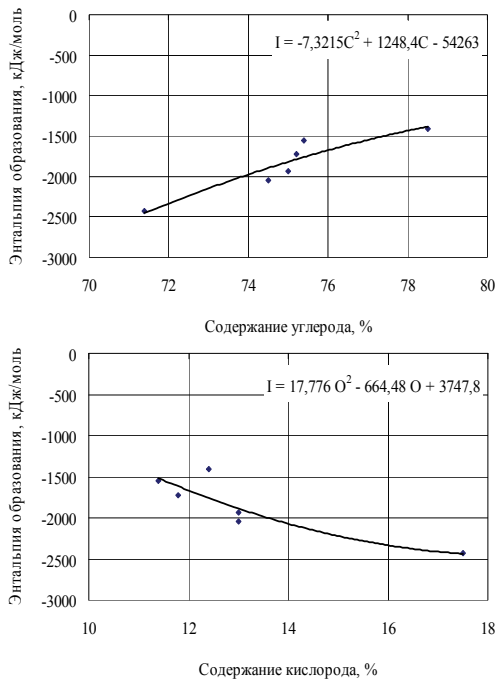

Рис.5 Зависимость энтальпии образования длиннопламенных углей от содержания углерода и кислорода

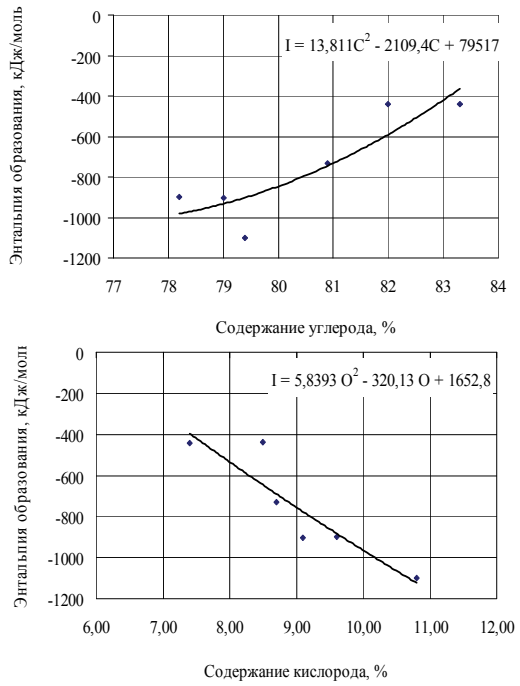

Рис.6 Зависимость энтальпии образования газовых углей от содержания углерода и кислорода

В таблице 5 приведено сравнение теплоты сгорания, рассчитанной с учетом органического строения исследованных длиннопламенных и газовых углей, с расчетной теплотой сгорания по элементному составу.

Шахта	$Q^{орг}$, МДж/кг	$Q_в^г$, МДж/кг	Δ, кДж/кг	Δ,%
Длиннопламенный уголь				
ЦОФ «Украина»	32,21	31,91	304,64	0,96
Шахта №42	29,18	28,65	535,74	1,87
ОФ Кременная	31,77	30,36	1409,90	4,64
ОФ Привальнянская	32,24	30,55	1687,25	5,52
ОФ Трудовская	31,60	30,66	935,55	3,05
ОА Трудовская	32,04	30,83	1209,38	3,92
Газовый уголь				
ОФ Трудовская	33,53	32,55	980,07	3,01
Ш. им. Абакумова	34,17	33,59	580,21	1,73
Ш. им. Димитрова	34,83	34,07	753,80	2,21
Ш. Ново-Дружеская	33,16	31,63	1527,12	4,83
Шахта	34,10	32,91	1192,50	3,62
Ш. Нововолынская	33,20	32,17	1028,60	3,20

Табл.5 Сравнение теплоты сгорания органического вещества угля с расчетной теплотой сгорания длиннопламенного и газового углей

По полученным данным видно, что расчетная теплота сгорания по элементному составу ниже, чем теплота сгорания с учетом органического строения угля. Это дает возможность сделать вывод, что при расчете по формулам Менделеева не учитывается в среднем 3,3% энергии, заключенной в органической массе длиннопламенных и газовых углей, которую при правильном воздействии на структуру угольного вещества и рациональной переработке, возможно преобразить в полезно используемую теплоту. Одним из эффективных методов повышения эффективности использования угля является его предварительная активация с целенаправленным воздействием на конкретные химические связи.

ВЫВОДЫ:

1. Для увеличения масштабов использования угля в энергетике и промышленности необходимо разрабатывать новые пути его рационального использования. Целенаправленным воздействием на структуру угольного вещества можно максимально реализовать физико-химический потенциал углей Украины. 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. Интегральным показателем оценки энергетических и потребительских свойств угля является его энтальпия образования
2. Согласно разработанной методики, определена энтальпия образования длиннопламенного и газового углей. Как показали исследования, для углей угли I и II стадии метаморфизма формирование фрагмента органической массы длиннопламенного и газового углей необходимо начать с сероорганических соединений с последующим переходом к азот- и кислородсодержащим веществам, а затем углеводородных соединений. Формирование фрагмента органической массы угля заключается в составлении различных молекулярных моделей выбранных соединений соответствующих групп
3. Энтальпии образования органической части длиннопламенных углей изменяется в пределах от –2400 кДж/моль (–1445 кДж/кг) до –1400 кДж/моль (–920 кДж/кг). Энтальпия образования для газовых углей изменяется в пределах от –1100 кДж/моль (–727 кДж/кг) до –440 кДж/моль (–300 кДж/кг). Как видно, у газовых углей энтальпия образования органической части выше, чем у длиннопламенных, что связано с увеличением содержания углеводородных соединений, за счет увеличения связей С–С и уменьшения содержания кислорода.
4. Как показал анализ полученных данных, наибольшее влияние на значение энтальпии образования длиннопламенного угля оказывают кислородсодержащие соединения (82%). Поскольку в длиннопламенных углях присутствуют углеводородные соединения (2%), 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), то для длиннопламенных углей теплотворная способность увеличивается в среднем на 9-11% по сравнению с углями низкой стадии метаморфизма. Доля кислородсодержащих соединений в газовом угле снизилась до 71%, а доля углеводородных соединений возросла до 7%. Соответственно теплотворная способность газового угля увеличилась на 15,2% по сравнению с бурым и на 4,1% по сравнению с длиннопламенным.
5. Исследование распределения кислородсодержащих соединений по функциональным группам показало, что в длиннопламенных углях преимущественно содержатся карбоксильные группы –COOH (≈43%), гидроксильные группы –OH (≈27%), и группы эфирного кислорода –O– (≈25%). С увеличением стадии метаморфизма углей от длиннопламенных к газовым прослеживается перераспределение значительной части кислорода из карбоксильных групп в карбонильные кетонные и хинонные группы, что существенно отражается на суммарной энтальпии образования органической части угля.
6. Получены зависимости энтальпии образования длиннопламенного и газового углей от степени углефикации и содержания кислорода, которые показывают, что энтальпия образования увеличивается с увеличением степени углефикации и уменьшается с увеличением содержания кислорода.
7. Сравнение расчетной теплоты сгорания по элементному составу с теплотой сгорания с учетом органического строения угля показало, что при расчетах не учитывается в среднем 3,3% энергии, заключенной в органической массе длиннопламенного и газового углей, которую возможно преобразить в полезно используемую теплоту.

ЛИТЕРАТУРА

1. Енергетична стратегія України на період до 2030 р. (постанова Кабінету Міністрів України від 15 березня 2006 р. № 145-р).
2. Глущенко И.М. Химическая технология горючих ископаемых. / Глущенко И.М. - К. : Выш. шк., 1985. - 447 с.
3. Основи хімії і фізики горючих копалин / [Саранчук В. І., Ільяшов М. О., Ошовський В. В., Білецький В. С.]. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – с. 640.
4. Пинчук В.А. Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей / В.А.Пинчук, Б.Б.Потапов, Т.А.Шарабура // Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. - Днепропетровск: «ПП Грек О.С.». – 2008. -С. 228-235.
5. Гюльмалиев А.М. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых / А.М.Гюльмалиев, С.Г.Гагарин, Г.С.Головин // Химия твердого топлива. - 2004. - №6. – С. 10-31.
6. Энергетическое топливо СССР (Ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий природный газ). Справочник. / В.С.Вдовченко, М.И.Мартынова, Н.В.Новицкин [и др.]. - М. : Энергоатомиздат, 1991. - 184 с.
7. Pedley J.B. Thermodynamical Data of Organic Compounds / Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. - N. Y. : Chapman and Hall, 1986. - 792 p.
8. Сталл Д. Химическая термодинамика органических соединений / Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.М. : Мир, 1971. - 807 с.
9. Методологический подход к определению энтальпии образования угля / В.А.Пинчук, М.В.Губинский, Б.Б.Потапов [и др.] // Металлургическая теплотехника. Сборник научных трудов Национальной металлургической академии Украины. - Днепропетровск: «Новая идеология». – 2009. - С. 137-143.