

В.А. ПИНЧУК, канд. техн. наук

(Україна, Дніпропетровськ, Національна металургічна академія України)

ОСОБЕННОСТИ ОРГАНИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПОТЕНЦИАЛА УГЛЕЙ УКРАИНЫ

Введение

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 [1, 2].

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 [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, можно прогнозировать показатели эффективности использования твердого топлива в различных энерготехнологических процессах.

Постановка задачи и результаты исследований

Одним из интегральных показателей, позволяющий оценить органическую структуру, состав, влагосодержание угля является энтальпия образования, которая представляет собой энергию, выделяющуюся или поглощающуюся в зависимости от вида энергетических и химических преобразований при переработке угля. Именно она позволяет объективно оценить его энергетические возможности, необходимые для определения рационального способа переработки и воздействия на уголь. Использование такой характеристики как энтальпия образования угля позволяет, в отличие от теплоты сгорания, оценить весь исходный термодинамический потенциал угля, а не только теплоту, выделяющуюся при его горении, позволяет учитывать влияние возможного предварительного воздействия на уголь (измельчение, нагрев, активация реагентами и проч.), при котором происходит изменение структуры угольного вещества, изменение содержания и распределения моделирующих соединений, а, следовательно, происходит изменения количества и вида энергии, заключенной в угле.

Согласно разработанной методике определения энтальпии образования угля [6], проведены исследования энтальпии образования углей Украины различной стадии метаморфизма. При исследованиях учитывались особенности

Загальні питання технології збагачення

строения фрагмента органической массы углей каждой из стадий метаморфизма и особенности распределения гетероатомов по различным функциональным группам в угле. Проведенные исследования позволили установить для углей Украины различной степени метаморфизма энтальпию образования органической массы угольного вещества с учетом особенностей его строения и свойств, вклад каждого моделирующего соединения в общее значение энтальпии образования, а также распределение основных соединений по функциональным группам [6-8]. Обобщенные результаты исследований энтальпии образования органической части углей различной стадии метаморфизма, отражающие особенности строения и позволяющие дать количественную оценку энергетической ценности угля, представлены на рис.1-4.

Как видно из полученных данных, с увеличением содержания углерода от 65% для бурых углей до 96% для антрацитов наблюдается закономерный рост значения энтальпии образования углеводородных соединений органической массы угля. С увеличением содержания кислорода от 1,5% для антрацитов до 22% для бурых углей значения энтальпии образования кислородсодержащих соединений увеличивается по абсолютной величине и характеризуется отрицательными значениями. Поскольку содержание водорода в угле сохраняется на уровне 5-6% почти во всем ряду метаморфизма, он практически равномерно распределен между различными органическими соединениями в угле, то нет зависимости энтальпии образования от его содержания и степени метаморфизма. Зависимость энтальпии образования углеводородных и кислородсодержащих соединений отражает особенности строения органической массы углей и имеет явно выраженную зависимости от степени метаморфизма. Зависимость энтальпии образования серо и азотсодержащих соединений органической массы угля увеличивается с увеличением содержания этих элементов в угле и не является функцией степени метаморфизма угля.

Средние значения по распределению моделирующих соединений в органической структуре по всем маркам углей Украины представлены в таблице 1.

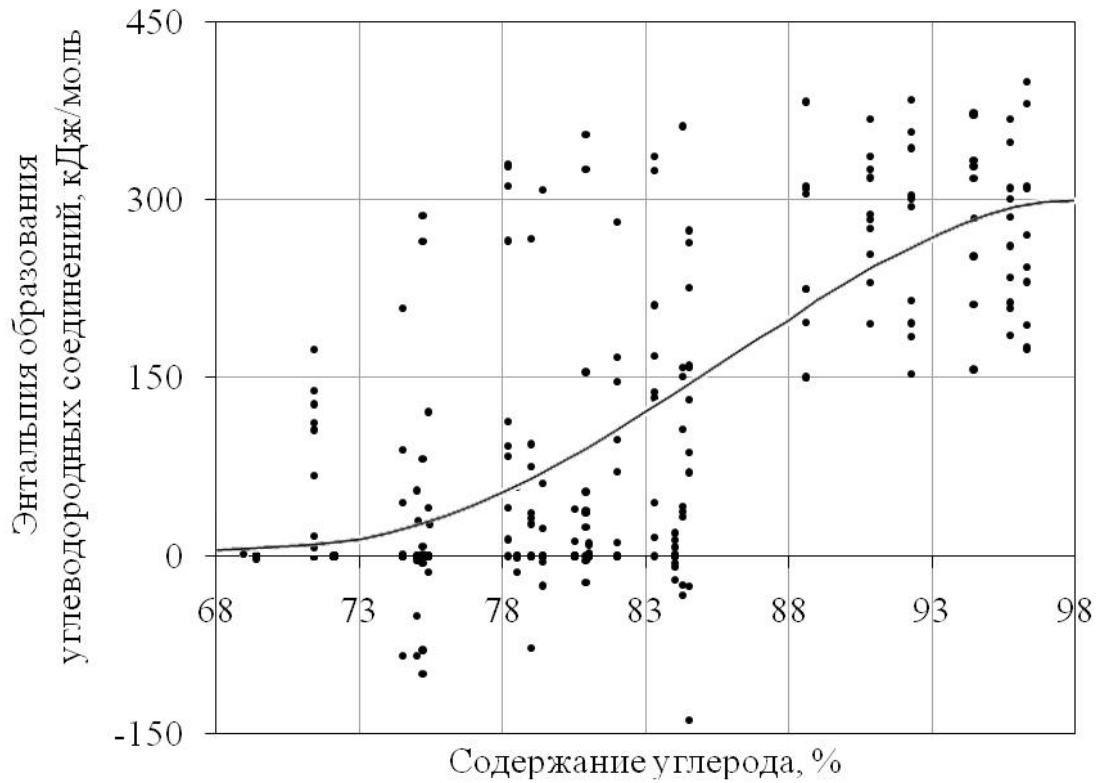


Рис. 1. Зависимость энтальпии образования углеводородных соединений органической массы угля от содержания углерода

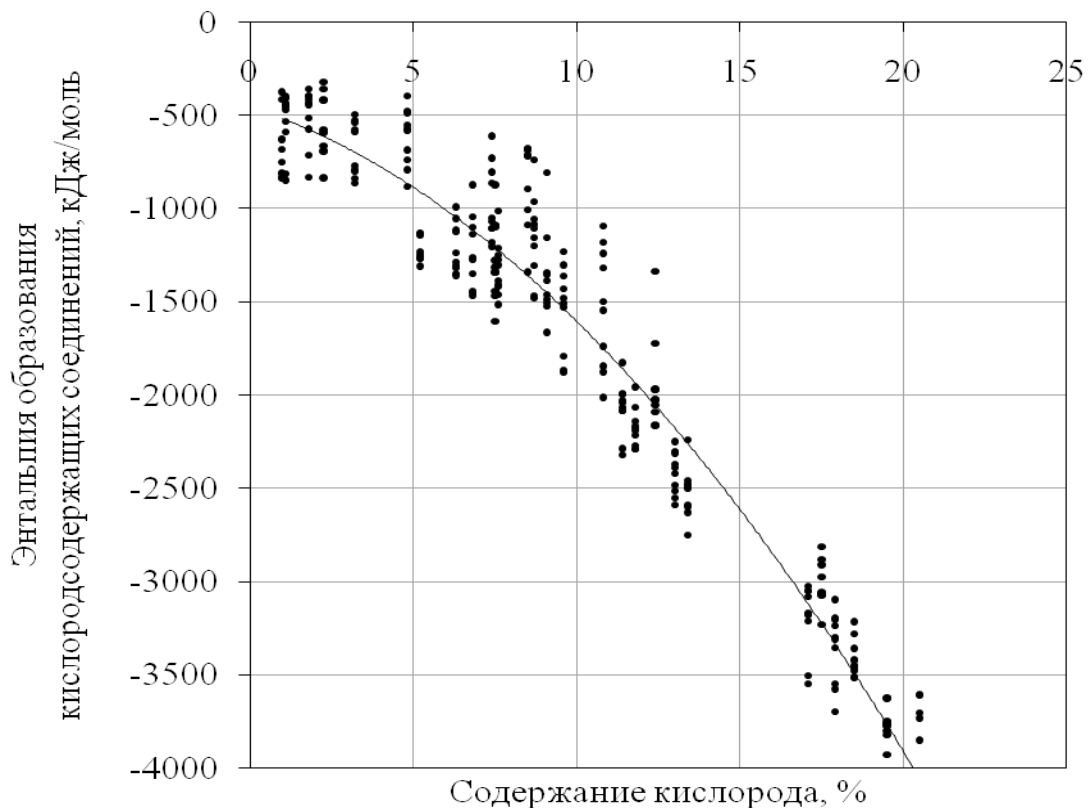


Рис. 2. Зависимость энтальпии образования кислородсодержащих соединений органической массы угля от содержания кислорода

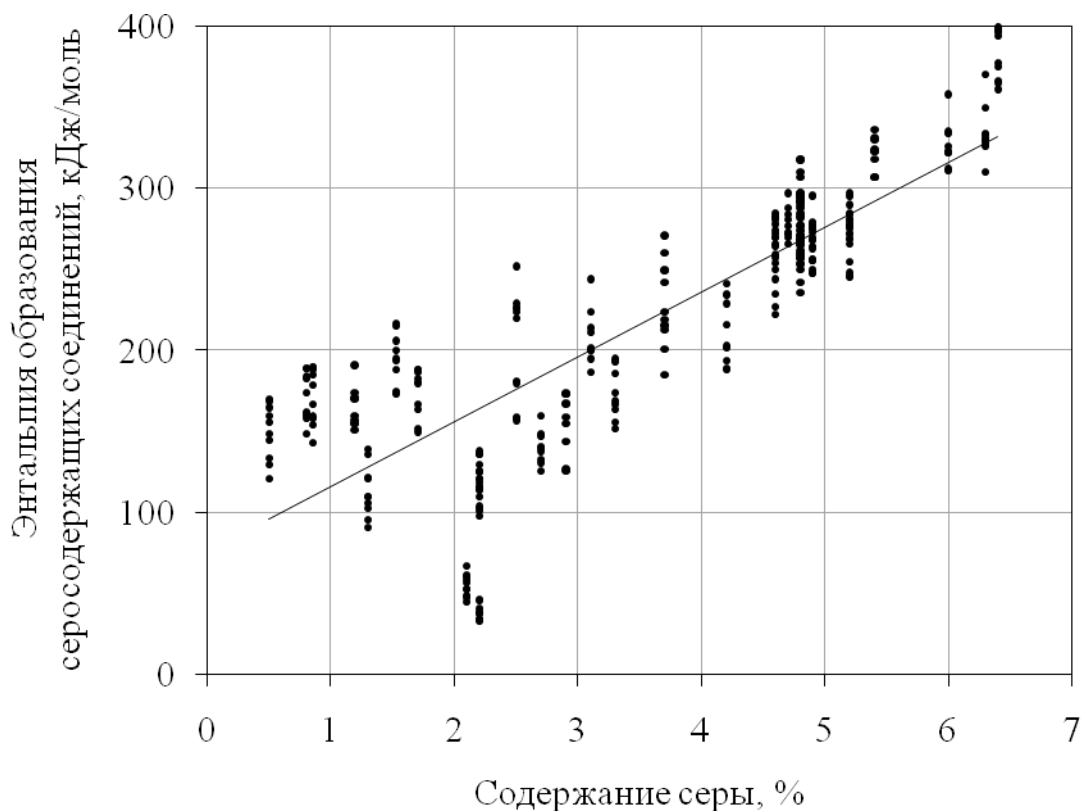


Рис. 3. Зависимость энтальпии образования серосодержащих соединений органической массы угля от содержания серы

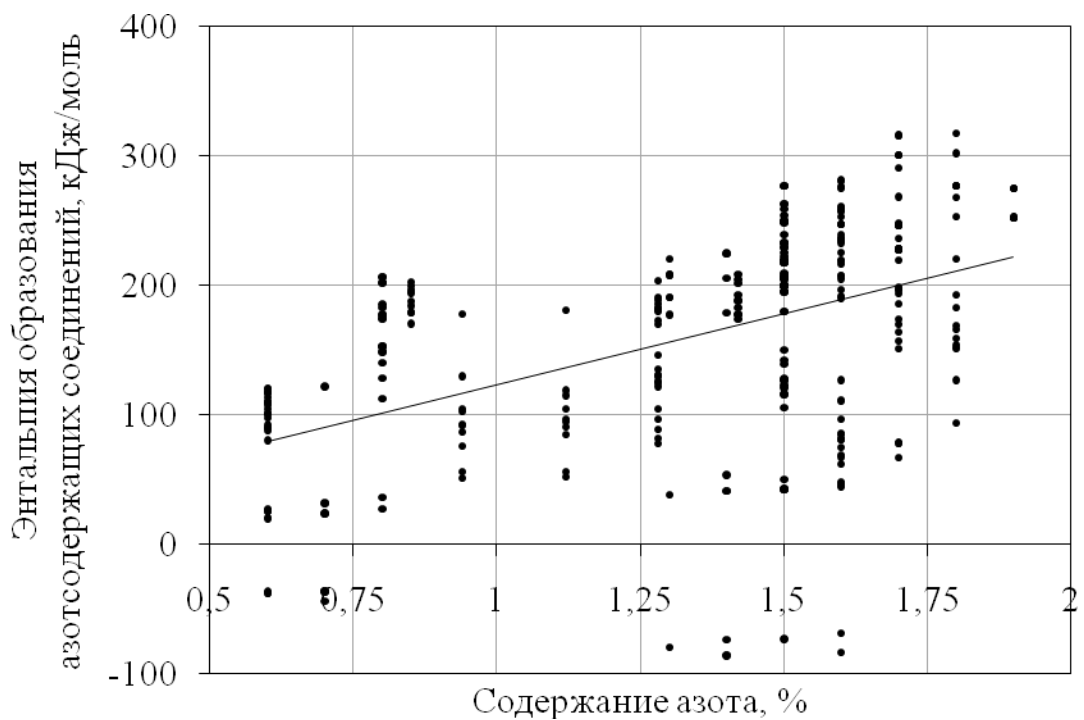


Рис. 4. Зависимость энтальпии образования азотсодержащих соединений органической массы угля от содержания азота

Среднее значение энтальпии образования моделирующих соединений
органической части разных марок углей Украины

| Марка угля | Вклад в энтальпию образования моделирующих соединений, 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 |

Из полученных данных видно, что с увеличением степени метаморфизма идет перераспределение индивидуальных соединений. Как известно, уголь низкой и средней стадии метаморфизма отличается большим содержанием гетероатомов, которые связали в своей структуре атомы углерода и водорода, поэтому, например, в бурых углях отсутствуют углеводородные соединения. Таким образом, низкая энтальпия образования бурых углей объясняется, в основном, высоким содержанием кислородсодержащих соединений (90%) и отсутствием углеводородных соединений [7]. 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%) [8]. Поскольку в углях средней стадии метаморфизма 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 [9-11]), то теплотворная способность увеличивается, в среднем, на 9-15% по сравнению с углями низкой стадии метаморфизма. С увеличением стадии метаморфизма увеличивается вклад углеводородных соединений и для углей высокой стадии метаморфизма составляет 20-25%.

По результатам исследований получена качественная зависимость энтальпии образования органической части угля от степени его метаморфизма (рис. 5) и регрессионные уравнения (1-2), позволяющие определить значение энтальпии образования органической массы угля конкретного состава.

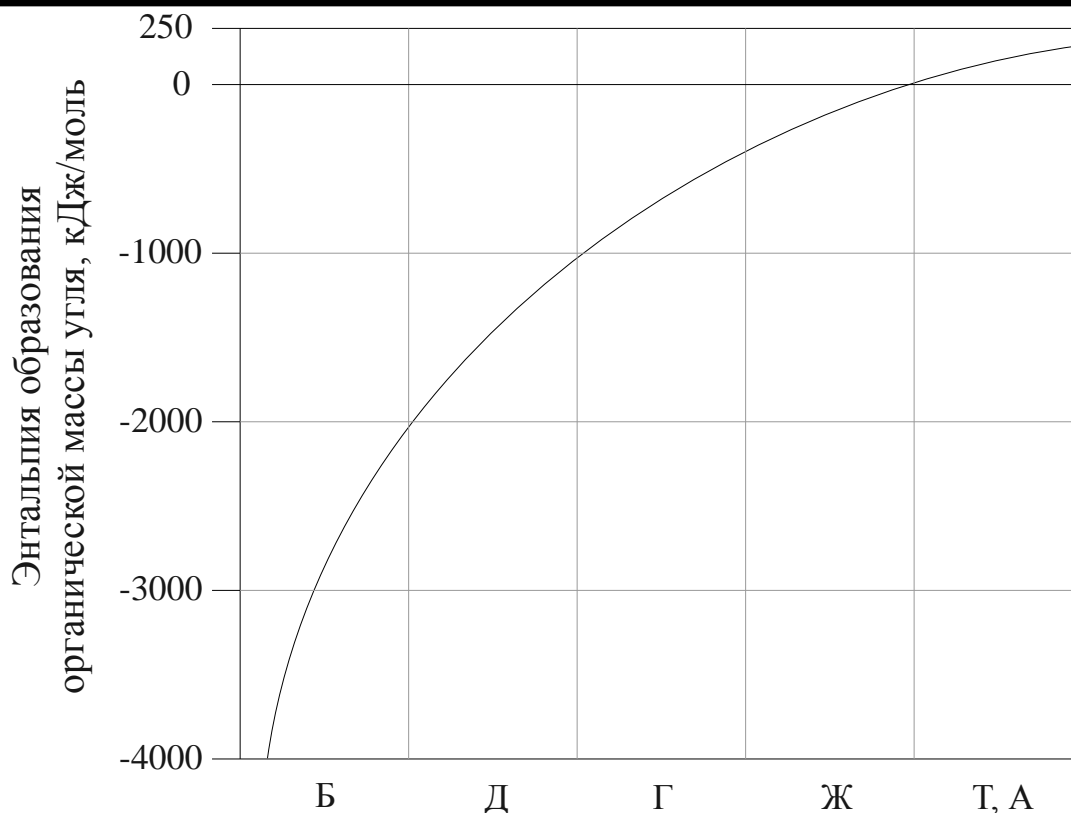


Рис. 5. Залежність ентальпії утворення органічної маси вугля від стадії метаморфізму

Як видно з отриманих даних, спостерігається виражена залежність ентальпії утворення органічної маси вугля від ступеня його метаморфізму. Отримані дані показують, що вугілля найнижчого ступеня метаморфізму (бурий вугілля), що містить велику кількість порівняно низькомолекулярних сполучень, що мають неупорядковану структуру і слабкі хімічні зв'язки, характеризується негативними значеннями ентальпії утворення. При наступному перетворенні бурого вугля в каменний низкого і середнього ступеня метаморфізму відбувається ущільнення структури і утворення більш стійких хімічних зв'язків між сполученнями, а, отже, відбувається збільшення ентальпії утворення органічної маси. Наступна углефікація ще більше ущільнює структуру вугля, і тому найбільше метаморфозований вугілля (антрацит) виражає властивості упорядкованості структури, подібно кристаллам [12-15] і характеризується позитивними значеннями ентальпії утворення.

Ентальпія утворення органічної маси вугля, кДж/моль

$$\Delta H_{\text{орг}} = 1644,5 - 16,4 \cdot C + 88 \cdot H - 206,1 \cdot O + 192,4 \cdot N - 66,7 \cdot S, \quad (1)$$

де C, H, O, N і S – відповідно вміст вуглецю, водню, кисню, азоту і сірки в вуглі, %.

Энтальпия образования органической массы угля, кДж/кг

$$\Delta H_{\text{орг}} = 4130,8 - 39,2 \cdot C + 5,9 \cdot H - 146,5 \cdot O - 6,4 \cdot N - 91,2 \cdot S. \quad (2)$$

Помимо относительно постоянной составляющей угля в пределах одной марки, которой является органическая масса угля, в состав угля входят и переменные составляющие – минеральная часть и влага, которые влияют на суммарный энергетический потенциал. Как показали исследования, энтальпии образования минеральной части и влаги вносят существенный вклад в общую энтальпию образования угля [16] и, будучи величиной непостоянной, усложняет оценку свойств угля. Сравнительный анализ суммарного энергетического потенциала различных углей Украины представлен в таблице 2.

Таблица 2

Суммарная энтальпия образования разных марок углей Украины

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

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. По результатам исследований получено регрессионное уравнение, описывающее суммарную энтальпию образования углей Украины с учетом особенностей органического строения, минеральной структуры угля и количества влаги, заключенной в нем, кДж/кг:

$$\Delta H_{\text{общ}} = D \cdot (4130,8 - 39,2 \cdot C + 5,9 \cdot H - 146,5 \cdot O - 6,4 \cdot N - 91,2 \cdot S) + W \cdot \Delta H_B^0 + A \cdot \sum_{i=1}^n a_i \cdot \Delta H_{\text{МК}_i}^0, \quad (3)$$

где D – доля органической массы угля; C, H, O, N и S – соответственно содержание углерода, водорода, кислорода, азота и серы в угле, %; W – доля влаги в угле; ΔH_B^0 – энтальпия образования влаги, кДж/кг; A – доля минеральной части угля; a_i – содержание i -го минерального компонента в минеральной части угля, %; $\Delta H_{\text{МК}_i}^0$ – энтальпия образования i -го компонента минеральной части угля, кДж/кг.

Полученные данные доказывают необходимость рационализации процессов переработки и использования углей. Перспективные направления усовер-

Загальні питання технології збагачення

шенствования известных и создания новых технологий термической переработки угля связаны с использованием различных физических и химических методов модификации и активации органического вещества. Основной целью активации углей является получение топлива с характеристиками, которые обеспечивают высокие технико-экономические показатели данного технологического процесса. Одними из наиболее распространенных видов активации углей являются механическая активация, термическая активация и химическая активация угля.

Как было показано выше, наибольшее влияние на суммарную энтальпию образования углей оказывают кислородсодержащие соединения различного вида. Одним из способов предварительного воздействия с целью разрушения кислородсодержащих соединений в угле является его механическая активация – сложный физико-химический процесс увеличения потенциальной энергии вещества и повышения его химической активности вследствие увеличения поверхностной энергии и энергии внутреннего строения. По сравнению с неактивированным веществом активированное измельчением вещество характеризуется иными значениями стандартной свободной энергии образования $\Delta G_{обр}$, энтальпии образования $\Delta H_{обр}$ и энтропии S [17, 18]. По предварительной оценке энтальпия образования угля после механической активации изменится за счет разрыва кислородсодержащих соединений на 500-1000 кДж/кг в зависимости от марки угля, что приведет к увеличению энергии, выделяющейся непосредственно в топочном устройстве

При механической активации угольного вещества, наряду с увеличением удельной поверхности существенно изменяются физико-химические свойства угольного вещества в целом. Известно, что механическая активация вызывает глубокие изменения молекулярной структуры органического вещества углей, затрагивающие весь объем угольного вещества и, в первую очередь, происходит разрыв связей, увеличение концентрации свободных радикалов и изменяется состав функциональных групп в угле [19-21].

Таким образом, целенаправленная модификация органического вещества угля посредством его предварительной механической активации позволит влиять на теплотворную и реакционную способность угля, интенсифицировать процесс термической переработки угля и управлять температурным уровнем и, как следствие, составом образующихся продуктов переработки.

Для оценки влияния механической активации угля на энтальпию его образования и теплоту сгорания проведены экспериментальные исследования влияния размера частиц угля на теплоту сгорания. Исследованиям подвергались образцы длиннопламенного и газового угля с размером частиц после механической активации 3-5 мм и 0-250 мкм. Как показали исследования, теплота сгорания исследуемых образцов угля с размером частиц 0-250 мкм больше на 5-15 %, чем у образцов угля с размером частиц 3-5 мм. Для получения закономерностей влияния различных параметров механической активации на теплотворную способность углей разных марок планируется проведение дальнейших исследований.

Полученные данные могут быть использованы при разработке новых или усовершенствовании известных технологических процессов термической переработки угля для получения продуктов с заданными свойствами.

Выводы

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, позволяющая оценить весь исходный термодинамический потенциал угля, учитывать влияние возможного предварительного воздействия на уголь, при котором происходит изменение структуры угольного вещества.

Проведенные исследования позволили установить для углей Украины различной степени метаморфизма энтальпию образования органической массы угольного вещества с учетом особенностей его строения и свойств, вклад каждого моделирующего соединения в общее значение энтальпии образования, а также распределение основных соединений по функциональным группам.

Как показали исследования, с увеличением содержания углерода наблюдается закономерный рост значения энтальпии образования углеводородных соединений органической массы угля. С увеличением содержания кислорода значения энтальпии образования кислородсодержащих соединений увеличиваются по абсолютной величине и характеризуются отрицательными значениями. Зависимость энтальпии образования углеводородных и кислородсодержащих соединений отражает особенности строения органической массы углей и имеет явно выраженную зависимости от степени метаморфизма. Зависимость энтальпии образования серо и азотсодержащих соединений органической массы угля увеличивается с увеличением содержания этих элементов в угле и не является функцией степени метаморфизма угля.

По результатам исследований получена качественная зависимость энтальпии образования органической части угля от степени его метаморфизма и регрессионные уравнения, позволяющие определить значение энтальпии образования органической массы угля конкретного состава. Установлено, что энтальпия образования органической массы угля изменяется от -4000 кДж/моль для бурых углей до 250 кДж/моль для антрацитов.

Как показали исследования, энтальпия образования минеральной части и влаги вносит существенный вклад в общую энтальпию образования угля и по результатам исследований получено регрессионное уравнение, описывающее суммарную энтальпию образования углей Украины с учетом особенностей органического строения, минеральной структуры угля и количества влаги, заключенной в нем.

Для оценки влияния механической активации угля на энтальпию его образования и теплоту сгорания проведены экспериментальные исследования влияния размера частиц угля на теплоту сгорания. Как показали исследования, теп-

Загальні питання технології збагачення

лота сгорания исследуемых образцов угля с размером частиц 0-250 мкм больше на 5-15%, чем у образцов угля с размером частиц 3-5 мм.

Полученные результаты по определению энтальпии образования позволяют не только выбрать рациональные методы воздействия на угольное вещество для достижения желаемых результатов переработки, но и дать количественную оценку энергетической эффективности этих методов и изменений, происходящих с угольным веществом.

Список литературы

1. Потапов Б.Б., Пинчук В.А. Оценка термодинамического потенциала углей Украины // *Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. Национальной металлургической академии Украины.* – 2006. – С. 278-284.
2. Основи хімії і фізики горючих копалин / В.І. Саранчук, М.О. Ільяшов, В.В. Ошовський та ін. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2008. – 640 с.
3. Глущенко И.М. Химическая технология горючих ископаемых. – К.: Высшая шк., 1985. – 447 с.
4. Агроскин А.А. Физические свойства угля. – М.: Гос. науч.-техн. изд-во лит. по цветной и черной металлургии, 1961. – 309 с.
5. Агроскин А.А. Химия и технология угля. – М.: Недра, 1969. – 240 с.
6. Методологический подход к определению энтальпии образования угля / В.А. Пинчук, М.В. Губинский, Б.Б. Потапов и др. // *Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. Национальной металлургической академии Украины.* – 2009. – С. 137-143.
7. Пинчук В.А., Шевченко Г.Л., Живолуп С.Г. Структура, свойства и энтальпия образования органической массы бурых углей Украины // *Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. Национальной металлургической академии Украины.* – 2010. – С. 142-148.
8. Пинчук В.А. Структура, свойства и энтальпия образования углей средней стадии метаморфизма // *Современная наука: исследования, идеи, результаты, технологии: Сб. науч. ст.* – Киев: "НПВК Триакон", 2010. – Вып. №3(5). – С. 3-10.
9. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г., Головин Г.С. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых // *Химия твердого топлива.* – 2004. – №6. – С. 10-31.
10. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. *Thermodynamical Data of Organic Compounds.* – N.Y.: Chapman and Hall, 1986. – 792 p.
11. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. – М.: Мир, 1971. – 807 с.
12. Исследование петрографических компонентов углей методом ЭПР. Исследование каменных углей Сибири: 1. Физические и химические свойства углей – Новосибирск: Наука, 1974.
13. Полякова А.А. Молекулярный масс-спектральный анализ органических соединений. – М.: Химия. 1983. – 248 с
14. Lahiri A. Colloidal structure of coals and mechanism of coke formation // *Fuel.* – 1951. V.30. – P. 241-247.
15. Larsen J.W., Lee D., Shawver S.E. Coal macromolecular structure and reactivity // *Fuel Process. Techn.* – 1986. – V.12. – P. 51-62.
16. Пинчук В.А., Потапов Б.Б., Шарабура Т.А. Использование термодинамических показателей для оценки энергетической и технологической ценности различных марок углей // *Металлургическая теплотехника: Сб. науч. тр. Национальной металлургической академии Украины.* – 2008. – С. 228-235.
17. Аввакумов Е.Г. Механические методы активации химических процессов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Новосибирск: Наука, 1986.

Загальні питання технології збагачення

18. Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. – С.-Пб.: АНО НПО "Профессионал", 2004. – Ч. 1. – 848 с.
19. Юсупов Т.С., Шумская Л.Г., Бурдуков А.П. // ФТПРПИ. – 2009. – № 4. – с. 111.
21. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Кузнецова Л.А. Интенсификация процессов оживания бурых и каменных углей методами механического воздействия // Химия в интересах устойчивого развития. – 1999. – №7. – С. 203-217.
22. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.

© Пинчук В.А., 2013

*Надійшла до редколегії 15.04.2013 р.
Рекомендовано до публікації д.т.н. О.Д. Полуляхом*