

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій

Управління енергетичними та економічними процесами

Інтелектуальні системи енергопостачання

Пояснювальна записка
до кваліфікаційної роботи
магістра

на тему: Розробка методики розрахунку ентальпії утворення органічної маси вугілля

за освітньою програмою Енергетичні та електромеханічні системи на транспорті

зі спеціальності: 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

Виконав: студент групи ЕЕ2226:



/ Роман КАРЛЮКОВ /

Керівник:



/ доцент Ірина ПОТАПЧУК /

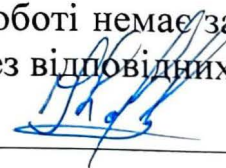
Нормоконтролер:



/ доцент Ірина ПОТАПЧУК /

Засвідчую, що у цій роботі немає запозичень з праць інших авторів без відповідних посилань.

Студент



Дніпро – 2024 рік

Ministry of Education and Science of Ukraine
Ukrainian State University of Science and Technologies

Energy and economic processes management

Intellectual power supply systems

Explanatory Note
to Master's Thesis

on the topic: Developments in calculation methods for coal formation enthalpy of dry, mineral-matter-free coals

according to educational curriculum Energy and electromechanical systems in transport

in the Speciality: 141 Power engineering, electrical engineering and
electromechanics

Done by the student of the group EE2226:

/ Roman Karliukov



Scientific Supervisor:

/ Ass. Prof. Iryna Potapchuk /

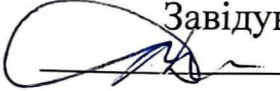
Normative controller :

/ Ass. Prof. Iryna Potapchuk /

Міністерство освіти і науки України
Український державний університет науки і технологій

Факультет: Управління енергетичними та економічними процесами
Кафедра: Інтелектуальні системи енергопостачання
Рівень вищої освіти: Другий (магістерський)
Освітня програма: Енергетичні та електромеханічні системи на транспорті
Спеціальність: 141 Електроенергетика, електротехніка та електромеханіка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри ІСЕ
 Дмитро БОСІЙ

Дата 14.09.23

ЗАВДАННЯ

на кваліфікаційну роботу

магістр з магістр з електроенергетики,
електротехніки та електромеханіки

студенту Карлюкову Роману Олеговичу

1. Тема роботи: “Розробка методики розрахунку ентальпії утворення органічної маси вугілля”.

Керівник роботи: Потапчук Ірина Юріївна, к.т.н., доцент

затверджені наказом від

“ 14 ” 09 2023 р. № 885ст

2. Строк подання студентом роботи: 02.01.2024 р.

3. Вихідні дані до роботи:

Склад комбінованого палива на основі твердих побутових відходів домогосподарств.

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно опрацювати):

4.1 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля.

4.2 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II.

4.3 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму II-III, III, IV.

4.4 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрацитів стадій метаморфізму IV-V та вище.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним зазначенням обов'язкових креслень): 1. Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля 2. Визначення числа атомів водню, кисню, азоту та сірки. 3. Визначення співвідношення між двома формами органічної сірки вугілля. 4. Визначення кількості молей індивідуальних сполук. 5. Визначення співвідношення між двома структурами азоту вугілля. 6. Визначення кількості атомів водню. 7. Визначення коефіцієнтів до формули частини фрагмента органічної маси вугілля. 8. Визначення числа молей трьох кисневмісних індивідуальних сполук. 9. Розрахунок ентальпій органічної маси бурого вугілля. 10. Статистичні розрахунки ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля. 11. Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II. 12. Межі значень ентальпії утворення N_c комбінацій (наборів) молекулярного складу, що задовольняють одному складу вугілля. 13. Розрахунок ентальпій органічної

маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II. 14. Статистичні розрахунки ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II. 15. Інтервали можливих значень \bar{Q}_s^{org} та \bar{Q}_s^{daf} . 16. Інтервал значень ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля. 17. Порядок розрахунку для комбінацій сумішей індивідуальних сполук. 18. Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму II -III, III та IV. 19. Визначення коефіцієнтів до формули частини фрагмента органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму II -III, III та IV. 20. Хімічні сполуки для прикладу методики розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму II -III, III та IV. 21. Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрацитів стадій метаморфізму IV-V та вище. 22. Визначення коефіцієнтів до формули частини фрагмента органічної маси антрацитів стадій метаморфізму IV-V та вище. 23. Хімічні сполуки для прикладу методики розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрацитів стадій метаморфізму IV-V та вище. 24. Визначення числа молей сполук органічної маси антрацитів, що залишається, стадій метаморфізму IV-V та вище. 25. Результати розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля певного складу.

6. Консультанти розділів роботи:

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Завдання видав: (підпис консультанта, дата)	Завдання прийняв: (підпис студента, дата)

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
1	Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля.	15.09.2023	
2	Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II.	01.10.2023	
3	Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля стадій метаморфізму II-III, III, IV.	12.11.2023	
4	Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрацитів стадій метаморфізму IV-V та вище.	25.12.2023	
5	Подання кваліфікаційної роботи до кафедри	02.01.2024	
6	Захист кваліфікаційної роботи на засіданні Екзаменаційної комісії	17.01.2024	

Студент Роман КАРЛЮКОВ

Керівник роботи Ірина ПОТАПЧУК




РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 62 сторінки, 4 частини, 3 рисунки, 8 таблиць, 12 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – органічна маса бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Мета роботи – розрахунок ентальпії утворення органічної маси бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Методи дослідження – аналітичні методи розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Одержані результати – виконано аналіз проблеми моделювання ентальпії утворення органічної маси вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрациту. Виконано розрахунки ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля, кам'яного вугілля та антрациту.

Ключові слова: ЕНТАЛЬПІЯ УТВОРЕННЯ, ОРГАНІЧНА МАСА, БУРЕ ВУГІЛЛЯ, КАМ'ЯНЕ ВУГІЛЛЯ, АНТРАЦИТ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
1 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ.....	9
1.1 Огляд проблеми моделювання ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля.....	9
1.2 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля.....	17
2 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ СТАДІЙ МЕТАМОРФІЗМУ I ТА II.....	48
3 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ СТАДІЙ МЕТАМОРФІЗМУ II-III, III, IV.....	55
4 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ АНТРАЦИТІВ СТАДІЙ МЕТАМОРФІЗМУ IV-V ТА ВИЩЕ.....	58
ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ.....	61
ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ.....	62

					02.15.EE2226.KPM.2023-ПЗ
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата	
Розробити					

РЕФЕРАТ

Магістерська робота: 61 сторінка, 4 частини, 3 рисунки, 8 таблиць, 13 використаних джерел.

Об'єкт дослідження – органічна маса бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Мета роботи – розрахунок ентальпії утворення органічної маси бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Методи дослідження – аналітичні методи розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого, кам'яного вугілля та антрациту.

Одержані результати – виконано аналіз проблеми моделювання ентальпії утворення органічної маси вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси кам'яного вугілля; розроблено методику розрахунку ентальпії утворення органічної маси антрациту. Виконано розрахунки ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля, кам'яного вугілля та антрациту.

Ключові слова: ЕНТАЛЬПІЯ УТВОРЕННЯ, ОРГАНІЧНА МАСА, БУРЕ ВУГІЛЛЯ, КАМ'ЯНЕ ВУГІЛЛЯ, АНТРАЦИТ.

ВСТУП

Правильне визначення кількості енергії, що вноситься у процес паливом, є надзвичайно важливим, оскільки її частка у прибутковій частині енергобалансу більшості виробничих процесів є значною. Це стосується не тільки енергетичних установок, а й багатьох енергоспоживаючих процесів.

Калориметричні (енергетичні) характеристики палив, що закладаються в теплотехнічні розрахунки, істотно позначаються на оцінці енергетичної ефективності теплотехнічного обладнання при виборі оптимальних його параметрів.

Звідси зрозуміло, наскільки важливо правильно вибрати вихідну (базову) енергетичну характеристику палив, що використовується в нормативних методах всіх теплотехнічних розрахунків.

В сучасному світовому паливно-енергетичному комплексі вугілля використовується в основному в якості універсального енергоносія та сировини для виробництва металургійного коксу.

Застосування кам'яного вугілля для виробництва теплоти та електричної енергії займає провідне місце за обсягами споживання.

Одним з інтегральних показників, що дозволяє оцінити структуру, склад, вологовміст вугілля є ентальпія утворення, яка являє собою енергію, що виділяється або поглинається залежно від виду енергетичних та хімічних перетворень при термічній переробці вугілля.

Саме вона дозволяє об'єктивно оцінити його енергетичні можливості, необхідні для визначення раціонального способу переробки та впливу на вугілля.

Більшість термодинамічних розрахунків різноманітних хімічних та термічних процесів за участю вугілля ґрунтуються на поданні складу вугілля як суми атомів основних елементів. За такого підходу не враховується органічна будова вугілля, а отже, потенційна енергія, що міститься в ньому.

Використання такого параметру як ентальпія утворення вугілля дозволяє врахувати зазначені чинники.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						7
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

1 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ БУРОГО ВУГІЛЛЯ

1.1 Огляд проблеми моделювання ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля

Правильне визначення кількості енергії, що вноситься у процес паливом, є надзвичайно важливим, оскільки її частка у прибутковій частині енергобалансу більшості виробничих процесів є значною. Це стосується не тільки енергетичних установок, а й багатьох енергоспоживаючих процесів.

Калориметричні (енергетичні) характеристики палив, що закладаються в теплотехнічні розрахунки, істотно позначаються на оцінці енергетичної ефективності теплотехнічного обладнання при виборі оптимальних його параметрів.

Звідси зрозуміло, наскільки важливо правильно вибрати вихідну (базову) енергетичну характеристику палив, що використовується в нормативних методах всіх теплотехнічних розрахунків.

В сучасному світовому паливно-енергетичному комплексі вугілля використовується в основному в якості універсального енергоносія та сировини для виробництва металургійного коксу.

Застосування кам'яного вугілля для виробництва теплоти та електричної енергії займає провідне місце за обсягами споживання.

Відмінності в складі та ступені метаморфізму обумовили диференціацію технологічних властивостей вугілля.

Для встановлення напряму промислового використання вугілля поділяється на марки та технологічні групи.

Оскільки спостерігається суттєва відмінність в технологічних властивостях вугілля, для встановлення раціонального напряму промислового використання вугілля в тій чи іншій галузі необхідно здійснювати оцінювання їх енергетичного потенціалу за допомогою визначення їх теплоти згоряння.

При цьому варто зазначити, що за величиною теплоти реакції повного горіння розраховується також ентальпія утворення органічної маси вугілля.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		8

Суттєві зміни молекулярного складу та властивостей викопного вугілля в надрах прийнято називати метаморфізмом.

Перетворення молекулярної структури викопного вугілля в процесі метаморфізму впливають не тільки на їх хімічних та технологічних властивостях, але й на низці їх фізичних параметрів.

Елементарний склад органічної маси вугілля змінюється згідно їх марочної приналежності та генетичної зрілості.

З ростом стадії зрілості збільшується вміст вуглецю на фоні зменшення вмісту водню та різних гетероатомів (кисню, азоту та сірки).

На даний момент існують різні як математичні, так і фізичні способи оцінки потенціалу вугілля, які не завжди враховують взаємозв'язку між структурою, фізико-хімічними та його технологічними властивостями.

Одним з інтегральних показників, що дозволяє оцінити структуру, склад, вологовміст вугілля є ентальпія утворення, яка являє собою енергію, що виділяється або поглинається залежно від виду енергетичних та хімічних перетворень при термічній переробки вугілля [1...3].

Саме вона дозволяє об'єктивно оцінити його енергетичні можливості, необхідні для визначення раціонального способу переробки та впливу на вугілля.

Більшість термодинамічних розрахунків різноманітних хімічних та термічних процесів за участю вугілля ґрунтуються на представленні складу вугілля як суми атомів основних елементів.

За такого підходу не враховується органічна будова вугілля, а отже, потенційна енергія, що міститься в ньому.

Використання такого параметру як ентальпія утворення вугілля дозволяє врахувати зазначені чинники.

Ентальпія утворення вугілля залежить від хімічних елементів та сполук його складових. Все вугілля складається в основному з вуглецю, водню та кисню, а також азоту та сірки.

Частка вуглецю збільшується зі ступенем вуглефікації – 65 % для бурого

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						9
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

вугілля і більше 91 % для антрацитів; відповідно знижується вміст кисню (від 30 до 2%) та водню (від 8 до 4% і менше).

Вміст азоту та сірки менше залежать від ступеня вуглефікації і знаходиться в межах 0,5...2 % для азоту та 0,5...3 % для сірки [3].

Сполуки вуглецю та водню у вугіллі представлені різними вуглеводневими сполуками, ентальпія яких знаходиться в межах -192,7...620,3 кДж/моль [3...5].

В органічній масі вугілля серед гетероатомів (N, O, S) переважає кисень. При аналізі розподілу кисню в структурі вугілля зазвичай обмежуються ідентифікацією декількох форм:

- фенольні гідроксиди;
- карбоксильні групи;
- карбонільний кисень;
- метокси-групи.

Найбільшу реакційну здатність мають карбоксильні групи [4...6].

Ентальпія утворення кисневмісних сполук у вугіллі знаходиться в межах -2,5...-551,23 кДж/моль залежно від виду сполуки [5].

Кисневмісні групи мають великий вплив на термічну стійкість, сорбційну активність, змочуваність, спікання, коксування та інші властивості вугілля.

Серед гетероатомів органічної маси вугілля сірка та азот займають підлегле положення в порівнянні з киснем, особливо на низьких і середніх стадіях метаморфізму.

Крім того, показники N^{daf} та S^{daf} в порівнянні з O^{daf} не виявляють настільки яскраво вираженої залежності від ступеня вуглефікації та петрографічного складу вугілля.

Органічна сірка вугілля підрозділяється на тіофенову ароматичних гетероциклах S^{ar} та сульфідну у складі аліфатичних сульфідів S^{al} . При цьому в антрацитах частка тіофенової сірки більше, ніж у бурому вугіллі.

Ентальпія утворення сірковмісних сполук у вугіллі знаходиться в межах 88...231 кДж/моль [4...7].

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						10
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Азот у вугіллі присутній головним чином у піролоподібних (NH) і піридіподібних структурах (N_{py}), а ентальпія утворення цих сполук знаходиться в межах -87,8....209 Дж/моль [4....7].

Відповідно до розглянутих вище властивостей структура органічної маси вугілля різних стадій метаморфізму може бути представлена групою індивідуальних органічних сполук, що відображає особливості будови органічної речовини, елементний і функціональний склад, що при відомих значеннях ентальпії утворення цих сполук дозволить оцінити ентальпію утворення органічної складової вугілля.

Внаслідок сумішевого характеру вугільного речовини структуру органічної маси вугілля необхідно розглядати як накладення різноманітного типу з'єднань з відомими ентальпіями утворення.

Кожна з цих сполук відображає ті чи інші особливості будови, що встановлюються за допомогою різних хімічних та фізико-хімічних методів дослідження структури вугілля [4].

Для підбору індивідуальних сполук, що моделюють структуру органічної частини вугілля необхідно проаналізувати які групи органічних сполук можуть описувати вугілля.

В процесі метаморфізму йде перетворення різнохарактерних складових у структурі вугілля від компонентів, які мають нерозвинену систему з'єднання та містять велику кількість кисню та аліафатичних фрагментів різних водневих зв'язків, до тривимірної однорідної структури з полісполученою системою великого розміру з мінімальним вмістом водню та гетероатомів.

При розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля необхідно враховувати особливості розподілу гетероатомів за різними функціональними групами, оскільки буре вугілля відрізняється високим вмістом цих складових.

Формування фрагмента органічної маси бурого вугілля необхідно почати з сіркоорганічних сполук з подальшим переходом до азот- і кисневмісних речовин, оскільки для елементного складу бурого вугілля зазвичай виконується

					02.15.ЕЕ2221.КРМ.2023-ПЗ	Лист
						11
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

співвідношення $S^{daf} < N^{daf} < O^{daf}$.

Розрахунок ентальпії утворення кам'яного вугілля різний в залежності від ступеня метаморфізму вугілля. При розрахунку ентальпії утворення вугілля середньої стадії метаморфізму також необхідно враховувати особливості розподілу гетероатомів за різними функціональними групами.

Однак варто зауважити, що на відміну від вугілля низької стадії метаморфізму, в яких через великий вміст гетероатомів вуглець і водень знаходяться у пов'язаній з ними структурі, в довгополум'яному та газовому вугіллі вуглець і водень зустрічаються вже і у вигляді вуглеводневих сполук.

При розрахунку ентальпії утворення вугілля високої стадії метаморфізму весь кисень розглядається аналогічно іншим гетероатомам (N, S), оскільки вміст кисню у цих марках менше 5 %.

Зі збільшенням стадії метаморфізму збільшується ентальпія утворення. Вугілля з найменшим ступенем вуглефікації (буре вугілля), яке містить велику кількість порівняно низькомолекулярних фрагментів та поверхнево-активних сполук, має неупорядковану структуру та велику внутрішню поверхню, що доводить слабкість хімічних зв'язків.

При наступному перетворенні бурого вугілля на кам'яне низького та середнього ступеня вуглефікації відбувається ущільнення структури та утворення хімічних зв'язків між сполуками.

Наступна вуглефікація ще більше ущільнює структуру вугілля, і тому найбільше метаморфізоване вугілля (антрацит) має властивості упорядкованості структури, подібної до кристалів.

Зі збільшенням вуглефікації йде перерозподіл індивідуальних сполук. Як відомо, вугілля низької та середньої стадії метаморфізму, до яких відноситься буре вугілля, відрізняється дуже великим вмістом гетероатомів, які пов'язали в своїй структурі атоми вуглецю та водню, тому в бурому вугіллі відсутні вуглеводневі сполуки.

Таким чином, низьке значення ентальпії утворення цього вугілля пояснюється в основному високим вмістом кисневмісних сполук (90%) та

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						12
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

відсутністю вуглеводневих сполук.

Найбільший вплив на значення ентальпії утворення вугілля середньої стадії метаморфізму також спричиняють кисневмісні сполуки (їх частка становить 71...82 %).

Оскільки в цьому вугіллі присутні вуглеводневі сполуки (2...7 %), при розкладанні яких і виділяється основна кількість енергії (ентальпія утворення вуглеводневих сполук у вугіллі становить середньому 310 кДж/моль залежно від виду сполуки [4...6]), то теплотворна здатність збільшується в середньому на 9...15 % порівняно з вугіллям низької стадії метаморфізму.

Зі збільшенням стадії метаморфізму збільшується внесок азотовмісних сполук. Зі збільшенням стадії метаморфізму збільшується внесок вуглеводневих сполук та для вугілля високої стадії метаморфізму становить 20...25 %.

Найбільший внесок у ентальпію утворення органічної частини вугілля мають кисневмісні сполуки.

В бурому вугіллі переважно містяться гідроксильні групи -ОН (приблизно 40 %), карбоксильні групи -COOH (приблизно 29 %) та групи ефірного кисню -O- (приблизно 28%).

Ці групи кисню при переробці вугілля є найбільш енерговитратними, оскільки на розкладання цих сполук необхідно витратити значну кількість енергії. У вугіллі середньої стадії метаморфізму переважно містяться карбоксильні групи -COOH (приблизно 43 %), гідроксильні групи -ОН (приблизно 27 %), та групи ефірного кисню -O- (приблизно 25 %).

При подальшому збільшенні стадії метаморфізму вугілля простежується перерозподіл значної частини кисню з карбоксильних груп у карбонільні кетонні та хінонні групи, що істотно відбивається на сумарній ентальпії утворення органічній частині вугілля.

У вугіллі високої стадії метаморфізму всі функціональні групи кисню практично рівномірно розподілилися, при цьому значно зменшився вміст ефірних груп кисню та карбоксильних груп.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						13
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Відомо, що зольність та вологість мають великий вплив на енергетичні характеристики вугілля, і їх необхідно враховувати в розрахунках енергетичного потенціалу вугілля загалом.

Таким чином, ентальпію утворення вугілля слід розглядати як суму ентальпій утворення органічної частини, мінеральної частини та вологи з урахуванням частки цих складових у масі вугілля.

Таким чином, різні тверді горючі копалини аж ніяк не можна вважати рівноцінними для практичного використання в різних процесах. Найбільш важливими енергетичними видами палива є, як правило, високометаморфізовані, відносно більш термостійкі тверді горючі копалини, загальна теплота згоряння яких визначається головним чином властивостями твердого залишку термічної деструкції.

На противагу цьому, реакційноздатні, тобто менш метаморфізовані види кам'яного вугілля з великим виходом летких речовин, а також буре вугілля, являють собою цінну сировину, придатну для хімічної та термохімічної переробки у різний спосіб.

Це доводить необхідність раціоналізації процесів видобутку, переробки та використання вугілля з урахуванням особливостей органічного та неорганічної будови кожної марки вугілля.

За значеннями ентальпії утворення вугілля можна оцінити температурний рівень перебігу процесу термічної переробки вугілля, а також визначити необхідну марку вугілля та тип окислювача для задоволення вимог щодо температури процесу.

В якості енергетичного палива використовують вугілля I та II стадії метаморфізму, зокрема газові та довгополум'яні. За хімічним складом таке вугілля представляє суміш високомолекулярних поліциклічних ароматичних сполук з досить високою масовою часткою вуглецю, а також води та летких речовин з певною кількістю мінеральних домішок.

При розрахунку ентальпії утворення довгополум'яного та газового вугілля необхідно враховувати особливості розподілу гетероатомів за різним

					02.15.ЕЕ2221.КРМ.2023-ПЗ	Лист
						14
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

функціональним групам, оскільки вугілля низької та середньої стадії метаморфізму відрізняються високим вмістом цих складових (містять у своєму складі до 18 % кисню).

Однак слід зауважити, що на відміну від вугілля низької стадії метаморфізму, в яких внаслідок великого вмісту гетероатомів вуглець та водень перебувають у пов'язаній з ними структурі, в довгополум'яному та газовому вугіллі вуглець та водень зустрічаються вже і у вигляді вуглеводневих сполук.

Формування фрагмента органічної маси довгополум'яного та газового вугілля необхідно почати з сіркоорганічних сполук з наступним переходом до азот- та кисневмісних речовин, а потім вуглеводневих сполук.

Формування фрагмента органічної маси вугілля полягає в складанні різних молекулярних моделей вибраних сполук відповідних груп.

Найбільший вплив на значення ентальпії утворення органічної маси довгополум'яного вугілля спричиняють кисневмісні сполуки (82 %). Оскільки у довгополум'яного вугіллі присутні вуглеводневі сполуки (2 %), при розкладанні яких і виділяється основна кількість енергії (ентальпія утворення вуглеводневих сполук у вугіллі становить у середньому 310 кДж/моль залежно від виду сполуки), то для довгопламенного вугілля теплотворна здатність збільшується, в середньому, на 9...11 % порівняно з бурим вугіллям.

У газового вугілля ентальпія утворення органічної частини вище, ніж у довгополум'яного, що пов'язано зі збільшенням вмісту вуглеводневих сполук, у тому кількості та за рахунок збільшення зв'язків С–С, а також зниженням вмісту кисню, яке для довгополум'яного і газового вугілля становить в середньому відповідно 13,2 % та 9 %.

Зі збільшенням стадії метаморфізму вугілля від довгополум'яного до газового простежується перерозподіл значної частини кисню з карбоксильних груп у карбонільні кетонні та хінонні групи, що відбивається на сумарній ентальпії утворення органічної частини вугілля [8].

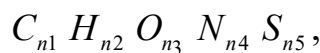
					02.15.ЕЕ2221.КРМ.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		15

1.2 Методика розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля

1) Визначається кількість атомів

- вуглецю (C);
- водню (H);
- кисню (O);
- азоту (N);
- сірки (S)

у фрагменті органічної маси вугілля, що має наступну емпіричну формулу:



що містить 100 атомів вуглецю (C), тобто $n_1 = 100$.

Число атомів

- водню (H);
- кисню (O);
- азоту (N);
- сірки (S)

визначається шляхом розв'язання системи рівнянь [9]:

$$n_2 = \frac{100 \cdot \left(\frac{P_2}{1,008} \right)}{\frac{P_1}{12,011} + \frac{P_2}{1,008} + \frac{P_3}{16} + \frac{P_4}{14,007} + \frac{P_5}{32,066}},$$

$$n_3 = \frac{100 \cdot \left(\frac{P_3}{16} \right)}{\frac{P_1}{12,011} + \frac{P_2}{1,008} + \frac{P_3}{16} + \frac{P_4}{14,007} + \frac{P_5}{32,066}},$$

					02.15.ЕЕ2221.КРМ.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		16

$$n_4 = \frac{100 \cdot \left(\frac{P_4}{14,007} \right)}{\frac{P_1}{12,011} + \frac{P_2}{1,008} + \frac{P_3}{16} + \frac{P_4}{14,007} + \frac{P_5}{32,066}},$$

$$n_5 = \frac{100 \cdot \left(\frac{P_5}{32,066} \right)}{\frac{P_1}{12,011} + \frac{P_2}{1,008} + \frac{P_3}{16} + \frac{P_4}{14,007} + \frac{P_5}{32,066}},$$

де P_1, P_2, P_3, P_4, P_5 - вміст вуглецю (C), водню (H), кисню (O), азоту (N) та сірки (S) у вугіллі;

12,011; 1,008; 16; 14,007; 32,066 - атомні маси відповідно вуглецю (C), водню (H), кисню (O), азоту (N) та сірки (S).

Склад вугілля задається.

2) Визначається молекулярна маса фрагмента органічної маси вугілля за формулою [9]:

$$M = 12,011 \cdot n_1 + 1,008 \cdot n_2 + 16 \cdot n_3 + 14,007 \cdot n_4 + 32,066 \cdot n_5.$$

3) Визначається співвідношення між двома формами органічної сірки вугілля:

- тіофенова сірка (індивідуальна сполука № I, що формує фрагмент органічної маси вугілля) - це дібензотіофен з формулою $C_{12}H_8S$;

- сульфідна сірка (індивідуальна сполука № II, яка формує фрагмент органічної маси вугілля) - це дібензилсульфід з формулою $C_{14}H_{14}S$

за формулою [9]:

$$\omega = \frac{\text{сірка тіофенова}}{\text{сірка тіофенова} + \text{сірка сульфідна}} = 0,0193 \cdot C^{daf} - 0,849.$$

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		17

При збільшенні теплоти згоряння вугілля (або іншими словами при "русі" від бурого вугілля до антрацитів або іншими словами при "збільшенні" стадії метаморфізму) кількість (частка) сірки тіофенової зростає.

Оскільки тіофенова сірка міститься в ароматичних циклах, то збільшується вміст ароматичних циклічних структур порівняно з "ланцюговими", в яких міститься сульфідна сірка.

Цей факт добре узгоджується зі структурою будови макромолекули вугілля: при "русі" від бурого вугілля до антрацитів спостерігається збільшення "циклічних" структур порівняно з ланцюговими.

Для розрахунку співвідношення між формами сірки у вугіллі потрібно використовувати формулу [7]:

$$f_{Sal} = \frac{\text{сірка сульфідна}}{\text{сірка сульфідна} + \text{сірка тіофенова}} = \\ = 0,4954 - 0,02124 \cdot (C^{daf} - 70) - 6 \cdot 10^{-5} \cdot (C^{daf} - 70)^2$$

4) Визначається кількість молей індивідуальної сполуки № I, яка формує фрагмент органічної маси вугілля [9]:

$$m_I = \omega \cdot n_5.$$

5) Визначається число молей індивідуальної сполуки № II, яка формує фрагмент органічної маси вугілля [9]:

$$m_{II} = (1 - \omega) \cdot n_5.$$

6) Для "побудови" m_I молей індивідуальної сполуки № I у фрагменті органічної маси вугілля, що містить 100 атомів вуглецю (C), витрачається така кількість грам-атомів (або просто атомів) вуглецю (C) [9]:

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						18
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

$$\Delta n_{1,S} = 12 \cdot m_I + 14 \cdot m_{II}, \quad (1.1)$$

де 12 число атомів вуглецю (C) в індивідуальній сполуці № I;

14 число атомів вуглецю (C) в індивідуальній сполуці № II.

7) Для "побудови" m_{II} молей індивідуальної сполуки № II у фрагменті органічної маси вугілля, що містить 100 атомів вуглецю (C), витрачається така кількість грам-атомів (або просто атомів) водню (H) [9]:

$$\Delta n_{2,S} = 8 \cdot m_I + 14 \cdot m_{II}, \quad (1.2)$$

де 8 число атомів водню (H) в індивідуальній сполуці № I;

14 атомів вуглецю (H) в індивідуальній сполуці № II.

Для наочності формули (1.1) та (1.2) можна представити у вигляді:

$$\Delta n_{C \rightarrow S} = 12 \cdot m_I + 14 \cdot m_{II},$$

$$\Delta n_{H \rightarrow S} = 8 \cdot m_I + 14 \cdot m_{II},$$

8) Визначається співвідношення між двома структурами азоту вугілля:

- піролоподібні структури NH - це сполуки №77 ... 82 в [10] (індивідуальна сполука № III, що формує фрагмент органічної маси вугілля);

- піридиноподібні структури N_{py} - це сполуки № 83....87 в [10] (індивідуальна сполука № IV, що формує фрагмент органічної маси вугілля) за формулою [9]:

$$\chi = \frac{NH}{(NH + N_{py})} = 0,8368 - 0,3535 \cdot x + 26,844 \cdot x^2 - 322,625 \cdot x^3 + 888,5 \cdot x^4,$$

де x визначається за [9]:

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						19
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

$$x = \frac{C^{daf} - 70,5}{100}.$$

9) Визначається число молей індивідуальної сполуки № III, яка формує фрагмент органічної маси вугілля [9]:

$$m_{III} = \chi \cdot n_4.$$

10) Визначається число молей індивідуальної сполуки № IV, яка формує фрагмент органічної маси вугілля [9]:

$$m_{IV} = (1 - \chi) \cdot n_4.$$

11) Для "побудови" m_{III} молей індивідуального з'єднання № III у фрагменті органічної маси вугілля, що містить 100 атомів вуглецю (C), витрачається така кількість грам-атомів (або просто атомів) вуглецю (C) [9]:

$$\Delta n_{1,N} = C_{III} \cdot m_{III} + C_{IV} \cdot m_{IV},$$

де C_{III} - число атомів вуглецю (C) в індивідуальній сполуці № III;

C_{IV} - число атомів вуглецю (C) в індивідуальній сполуці № IV.

12) Для "побудови" m_{IV} молей індивідуальної сполуки № IV у фрагменті органічної маси вугілля, що містить 100 атомів вуглецю (C), витрачається така кількість грам-атомів (або просто атомів) водню (H) [9]:

$$\Delta n_{2,N} = H_{III} \cdot m_{III} + H_{IV} \cdot m_{IV},$$

де - H_{III} число атомів водню (H) в індивідуальній сполуці № III;

H_{IV} - число атомів водню (H) в індивідуальній сполуці № IV.

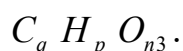
					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						20
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

13) Визначаються коефіцієнти [9]:

$$q = n_1 - \Delta n_{1,S} - \Delta n_{1,N},$$

$$p = n_2 - \Delta n_{2,S} - \Delta n_{2,N}.$$

14) Це призводить до формули частини фрагмента органічної маси вугілля, що залишається [9]:



15) Для передачі цієї формули потрібні 3 типи кисневмісних сполук.

Для розрахунку бурого вугілля використовуються індивідуальні сполуки № 32...89.

Числа молей 3 кисневмісних індивідуальних сполук відповідно № V, VI, VII визначаються за формулою [9]:

$$\begin{bmatrix} n_{CV} & n_{CVI} & n_{CVII} \\ n_{HV} & n_{HVI} & n_{HVII} \\ n_{OV} & n_{OVI} & n_{OVII} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} m_V \\ m_{VI} \\ m_{VII} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p \\ q \\ n_3 \end{bmatrix},$$

де m_V , m_{VI} , m_{VII} - числа молей відповідно № V, VI та VII кисневмісних індивідуальних сполук;

n_{CV} , n_{CVI} , n_{CVII} - числа атомів вуглецю (C) в молекулах відповідно № V, VI та VII кисневмісних індивідуальних сполук;

n_{HV} , n_{HVI} , n_{HVII} - числа атомів водню (H) в молекулах відповідно № V, VI та VII кисневмісних індивідуальних сполук;

n_{OV} , n_{OVI} , n_{OVII} - числа атомів кисню (O) в молекулах відповідно № V, VI і VII кисневмісних індивідуальних сполук.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						21
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

16) Визначається ентальпія утворення органічної маси бурого вугілля за формулою [9]:

$$\Delta H_{f,c} = m_I \cdot \Delta H_{f,I} + m_{II} \cdot \Delta H_{f,II} + m_{III} \cdot \Delta H_{f,III} + m_{IV} \cdot \Delta H_{f,IV} + m_V \cdot \Delta H_{f,V} + m_{VI} \cdot \Delta H_{f,VI} + m_{VII} \cdot \Delta H_{f,VII}$$

де $\Delta H_{f,I}, \dots, \Delta H_{f,VII}$ - стандартні ентальпії утворення індивідуальних сполук №I-VII.

17) Визначається сумарна ентальпія продуктів реакції повного горіння за формулою [9]:

$$\Delta H_{f,p} = -393,769 \cdot n_1 - 143,01 \cdot n_2 + 33,871 \cdot n_4 - 297,053 \cdot n_5.$$

18) Визначається зміна ентальпії при горінні за формулою [9]:

$$\Delta H_{f,r} = \Delta H_{f,p} - \Delta H_{f,c}.$$

19) Визначається найвища теплота згоряння органічної маси вугілля за формулою [9]:

$$Q_s^{daf} = \frac{-\Delta H_{f,r}}{M}. \quad (1.3)$$

20) Проводиться порівняння вищої теплоти згоряння, обчисленої за наведеною вище формулою, із вищою теплотою згоряння, наведеною в літературі [11, 12] за такими критеріями:

- обчислюється середньоквадратичне відхилення за формулою [13]:

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						22
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

$$S_{расч} = \sqrt{\frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} \left(Q_{s\ расч\ i}^{daf} - \bar{Q}_{s\ расч}^{daf} \right)^2},$$

де N_c - кількість комбінацій (наборів) молекулярного складу, що задовольняють одному складу вугілля;

$Q_{s\ расч\ i}^{daf}$ - величина вищої теплоти згоряння кожної окремої комбінації (окремого набору) молекулярного складу, задовольняє одному складу вугілля;

$\bar{Q}_{s\ расч}^{daf}$ - середнє значення вищої теплоти згоряння всім комбінаціям молекулярного складу, задовольняють одному складу вугілля.

Середнє значення вищої теплоти згоряння визначається за такою формулою [13]:

$$\bar{Q}_{s\ розр}^{daf} = \frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} Q_{s\ розр\ i}^{daf}$$

- обчислюється коефіцієнт множинної кореляції за формулою [13]:

$$r = \frac{\bar{Q}_{s\ розр}^{daf} \cdot \bar{Q}_{s\ довідн}^{daf}}{S_{розр} \cdot S_{довідн}}$$

Лістинг програмного коду для розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля певного складу наведено нижче.

clc

clear

% Склад вугілля у відсотках

C=61.6; % вуглець

H=5.8; % водень

O=25.8; % кисень

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						23
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

N=0.8; % азот
S=6.0; % сірка
proportsiya_C = C/12.011;
proportsiya_H = H/1.008;
proportsiya_O = O/16;
proportsiya_N = N/14.007;
proportsiya_S = S/32.066;
koeffitsiyent_proportsionalnosti = 100/proportsiya_C;
nH = koeffitsiyent_proportsionalnosti*proportsiya_H;
nO = koeffitsiyent_proportsionalnosti*proportsiya_O;
nN = koeffitsiyent_proportsionalnosti*proportsiya_N;
nS = koeffitsiyent_proportsionalnosti*proportsiya_S;
M=100*12.011+nH*1.008+nO*16+nN*14.007+nS*32.066; % молекулярна
маса
omega=0.0193*C-0.849; % співвідношення між формами сірки
m1=omega*nS; % число молей тіофенової сірки
if m1<0
    error('Розрахунок зупинено m1<0')
end
m2=(1-omega)*nS; % число молей сульфідної сірки
if m2<0
    error('Розрахунок зупинено m2<0')
end
n1S=12*m1+14*m2; % число атомів вуглецю, яке витрачається на побудову
органічної маси вугілля
n2S= 8*m1+14*m2; % число атомів водню, яке витрачається на побудову
органічної маси вугілля
% Розрахунок азотмістких сполук
x=(C-75.0)/100; % параметр
hi=0.8368-0.3535*x+26.844*x^2-322.625*x^3+888.5*x^4; % співвідношення

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		24

між формами азоту

```
m3=hi*nN; % число молей пиррольного азоту
if m3<0
    error('Розрахунок зупинено m3<0')
end
m4=(1-hi)*nN; % число молей пиридінового азоту
if m4<0
    run buryu_ugol_4
end
% Вибір пиррольної азотмісткої індивідуальної сполуки з групи 1
random_number_1=rand;
if random_number_1 > 0 && random_number_1 < 0.166
    azot_pirrolnyy = '№ 77';
    coef_C_VA=9;
    coef_H_VA=15;
    Hfk_VA=-89.2; %кДж/моль
elseif random_number_1 > 0.166 && random_number_1 < 0.332
    azot_pirrolnyy = '№ 78';
    coef_C_VA=10;
    coef_H_VA=9;
    Hfk_VA=154.3; %кДж/моль
elseif random_number_1 > 0.332 && random_number_1 < 0.498
    azot_pirrolnyy = '№ 79';
    coef_C_VA=10;
    coef_H_VA=9;
    Hfk_VA=139.2; %кДж/моль
elseif random_number_1 > 0.498 && random_number_1 < 0.664
    azot_pirrolnyy = '№ 80';
    coef_C_VA=10;
    coef_H_VA=11;
```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						25
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

Hfk_VA=4.2; %кДж/моль
elseif random_number_1 > 0.664 && random_number_1 < 0.830
    azot_pirrolnyy = '№ 81';
    coef_C_VA=12;
    coef_H_VA=9;
    Hfk_VA=125.1; %кДж/моль
elseif random_number_1 > 0.830
    azot_pirrolnyy = '№ 82';
    coef_C_VA=13;
    coef_H_VA=11;
    Hfk_VA=105.5; %кДж/моль
end
% Вибір пирридинової азотмісткої індивідуальної сполуки з групи 2
random_number_2=rand;
if random_number_2 > 0 && random_number_2 < 0.2
    azot_piridinovyuy = '№ 83';
    coef_C_SK=13;
    coef_H_SK=9;
    Hfk_SK=200.9; %кДж/моль
elseif random_number_2 > 0.2 && random_number_2 < 0.4
    azot_piridinovyuy = '№ 84';
    coef_C_SK=13;
    coef_H_SK=9;
    Hfk_SK=148.9; %кДж/моль
elseif random_number_2 > 0.4 && random_number_2 < 0.6
    azot_piridinovyuy = '№ 85';
    coef_C_SK=13;
    coef_H_SK=9;
    Hfk_SK=150.6; %кДж/моль
elseif random_number_2 > 0.6 && random_number_2 < 0.8

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		26

```

azot_piridinovyuy = '№ 86';
coef_C_SK=13;
coef_H_SK=9;
Hfk_SK=149.7; %кДж/моль
elseif random_number_2 > 0.8
    azot_piridinovyuy = '№ 87';
    coef_C_SK=17;
    coef_H_SK=13;
    Hfk_SK=205.4; %кДж/моль
end
n1N=coef_C_VA*m3+coef_C_SK*m4; % число атомів вуглецю, яке
витрачається на побудову органічної маси вугілля
n2N=coef_H_VA*m3+coef_H_SK*m4; % число атомів водню, яке
витрачається на побудову органічної маси вугілля
% Розрахунок кисневомістких елементів
q=100-n1S-n1N; % число атомів вуглецю, що залишилось у фрагменті
органічної маси вугілля
p=nH-n2S-n2N; % число атомів водню, що залишилось у фрагменті
органічної маси вугілля
% Вибір кисневомісткого елемента з групи елементів № 32-46
random_number_3=rand;
if random_number_3 > 0 && random_number_3 < 0.066
kislород_G1 = '№ 32';
coef_C_G1=6;
coef_H_G1=6;
coef_O_G1=1;
Hfk_G1=-165.1; %кДж/моль
coef_OH_G1=1;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						27
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.066 && random_number_3 < 0.132
    kislород_G1= '№ 35';
        coef_C_G1=9;
        coef_H_G1=12;
        coef_O_G1=1;
        Hfk_G1=-271.35; %кДж/МОЛЬ
        coef_OH_G1=1;
        coef_efir_G1=0;
        coef_CO_ket_G1=0;
        coef_CO_hin_G1=0;
        coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.132 && random_number_3 < 0.198
    kislород_G1 = '№ 38';
        coef_C_G1=10;
        coef_H_G1=14;
        coef_O_G1=1;
        Hfk_G1=-309.7; %кДж/МОЛЬ
        coef_OH_G1=1;
        coef_efir_G1=0;
        coef_CO_ket_G1=0;
        coef_CO_hin_G1=0;
        coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.198 && random_number_3 < 0.264
    kislород_G1= '№ 41';
        coef_C_G1=12;
        coef_H_G1=8;
        coef_O_G1=1;
        Hfk_G1=-5.3; %кДж/МОЛЬ

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						28
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=1;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.264 && random_number_3 < 0.330
    kislород_G1= '№ 44';
coef_C_G1=13;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=1;
Hfk_G1=-34.5; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=1;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.330 && random_number_3 < 0.396
    kislород_G1= '№ 47';
coef_C_G1=15;
coef_H_G1=14;
coef_O_G1=1;
Hfk_G1=-84.0; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=1;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.396 && random_number_3 < 0.462
    kislород_G1= '№ 50';
coef_C_G1=6;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		29

```

coef_H_G1=6;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-366.25; %кДж/моль
coef_OH_G1=2;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.462 && random_number_3 < 0.528
kislород_G1= '№ 53';
coef_C_G1=9;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-456.82; %кДж/моль
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=1;
elseif random_number_3 > 0.528 && random_number_3 < 0.594
kislород_G1= '№ 56';
coef_C_G1=10;
coef_H_G1=12;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-488.76; %кДж/моль
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=1;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						30
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

elseif random_number_3 > 0.594 && random_number_3 < 0.660
kislород_G1= '№ 59';
coef_C_G1=12;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-307.3; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=1;
coef_CO_ket_G1=1;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.660 && random_number_3 < 0.726
kislород_G1= '№ 62';
coef_C_G1=13;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-349.1; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=1;
elseif random_number_3 > 0.726 && random_number_3 < 0.792
kislород_G1 = '№ 65';
coef_C_G1=15;
coef_H_G1=16;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-368.6; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=2;
coef_efir_G1=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		31

```

coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.792 && random_number_3 < 0.858
kislород_G1= '№ 68';
coef_C_G1=18;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=2;
Hfk_G1=-187.3; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=0;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=2;
coef_COOH_G1=0;
elseif random_number_3 > 0.858 && random_number_3 < 0.924
kislород_G1= '№ 71';
coef_C_G1=7;
coef_H_G1=6;
coef_O_G1=3;
Hfk_G1=-589.9; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G1=1;
coef_efir_G1=0;
coef_CO_ket_G1=0;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=1;
elseif random_number_3 > 0.924
kislород_G1= '№ 74';
coef_C_G1=13;
coef_H_G1=10;
coef_O_G1=3;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		32

```

Hfk_G1=-436.6; %кДж/моль
coef_OH_G1=1;
coef_efir_G1=1;
coef_CO_ket_G1=1;
coef_CO_hin_G1=0;
coef_COOH_G1=0;

end

% Вибір кисневомісткого елемента з групи елементів № 47-61
random_number_4 = rand;
if random_number_4 > 0 && random_number_4 < 0.066
    kislород_G2 = '№ 33';
    coef_C_G2=7;
    coef_H_G2=8;
    coef_O_G2=1;
    Hfk_G2=-201.95; %кДж/моль
    coef_OH_G2=1;
    coef_efir_G2=0;
    coef_CO_ket_G2=0;
    coef_CO_hin_G2=0;
    coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.066 && random_number_4 < 0.132
    kislород_G2 = '№ 36';
    coef_C_G2=10;
    coef_H_G2=8;
    coef_O_G2=1;
    Hfk_G2=-122.6; %кДж/моль
    coef_OH_G2=1;
    coef_efir_G2=0;
    coef_CO_ket_G2=0;
    coef_CO_hin_G2=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		33

```

coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.132 && random_number_4 < 0.198
kislород_G2 = '№ 39';
coef_C_G2=11;
coef_H_G2=10;
coef_O_G2=1;
Hfk_G2=-97.9; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=1;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.198 && random_number_4 < 0.264
kislород_G2= '№ 42';
coef_C_G2=12;
coef_H_G2=10;
coef_O_G2=1;
Hfk_G2=-32.1; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=1;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.264 && random_number_4 < 0.330
kislород_G2= '№ 45';
coef_C_G2=13;
coef_H_G2=12;
coef_O_G2=1;
Hfk_G2=-104.8; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=1;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		34

```

coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.330 && random_number_4 < 0.396
kislород_G2= '№ 48';
coef_C_G2=19;
coef_H_G2=16;
coef_O_G2=1;
Hfk_G2=-2.5; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=1;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.396 && random_number_4 < 0.462
kislород_G2= '№ 51';
coef_C_G2=7;
coef_H_G2=6;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-385.2; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=1;
elseif random_number_4 > 0.462 && random_number_4 < 0.528
kislород_G2= '№ 54';
coef_C_G2=10;
coef_H_G2=6;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		35

```

coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-183.4; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=2;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.528 && random_number_4 < 0.594
kislород_G2= '№ 57';
coef_C_G2=11;
coef_H_G2=8;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-340.8; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=1;
elseif random_number_4 > 0.594 && random_number_4 < 0.660
kislород_G2 = '№ 60';
coef_C_G2=12;
coef_H_G2=10;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-365.55; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=1;
elseif random_number_4 > 0.660 && random_number_4 < 0.726

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		36

```

kislород_G2= '№ 63';
coef_C_G2=14;
coef_H_G2=8;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-219.2; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=2;
coef_COOH_G2=0;

elseif random_number_4 > 0.726 && random_number_4 < 0.792
kislород_G2= '№ 66';
coef_C_G2=16;
coef_H_G2=14;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-255.6; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=2;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;

elseif random_number_4 > 0.792 && random_number_4 < 0.858
kislород_G2= '№ 69';
coef_C_G2=24;
coef_H_G2=12;
coef_O_G2=2;
Hfk_G2=-251.1; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=0;
coef_CO_ket_G2=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		37

```

coef_CO_hin_G2=2;
coef_COOH_G2=0;
elseif random_number_4 > 0.858 && random_number_4 < 0.924
kislород_G2= '№ 72';
coef_C_G2=8;
coef_H_G2=8;
coef_O_G2=3;
Hfk_G2=-551.23; %кДж/моль
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=1;
coef_CO_ket_G2=0;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=1;
elseif random_number_4 > 0.924
kislород_G2= '№ 75';
coef_C_G2=13;
coef_H_G2=10;
coef_O_G2=3;
Hfk_G2=-401.2; %кДж/моль
coef_OH_G2=0;
coef_efir_G2=2;
coef_CO_ket_G2=1;
coef_CO_hin_G2=0;
coef_COOH_G2=0;

end

% Вибір кисневомісткого елемента з групи елементів № 62-76
random_number_5 = rand;
if random_number_5 > 0 && random_number_5 < 0.066
kislород_G3 = '№ 34';
coef_C_G3=8;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		38

```

coef_H_G3=10;
coef_O_G3=1;
Hfk_G3=-239.53; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G3=1;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.066 && random_number_5 < 0.132
kislород_G3= '№ 37';
    coef_C_G3=10;
    coef_H_G3=12;
    coef_O_G3=1;
    Hfk_G3=-263.35; %кДж/МОЛЬ
    coef_OH_G3=1;
    coef_efir_G3=0;
    coef_CO_ket_G3=0;
    coef_CO_hin_G3=0;
    coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.132 && random_number_5 < 0.198
kislород_G3= '№ 40';
    coef_C_G3=11;
    coef_H_G3=14;
    coef_O_G3=1;
    Hfk_G3=-244.2; %кДж/МОЛЬ
    coef_OH_G3=1;
    coef_efir_G3=0;
    coef_CO_ket_G3=0;
    coef_CO_hin_G3=0;
    coef_COOH_G3=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		39

elseif random_number_5 > 0.198 && random_number_5 < 0.264

kislород_G3= '№ 43';

coef_C_G3=12;

coef_H_G3=12;

coef_O_G3=1;

Hfk_G3=-134.0; %кДж/МОЛЬ

coef_OH_G3=0;

coef_efir_G3=1;

coef_CO_ket_G3=0;

coef_CO_hin_G3=0;

coef_COOH_G3=0;

elseif random_number_5 > 0.264 && random_number_5 < 0.330

kislород_G3= '№ 46';

coef_C_G3=14;

coef_H_G3=12;

coef_O_G3=1;

Hfk_G3=-74.4; %кДж/МОЛЬ

coef_OH_G3=0;

coef_efir_G3=0;

coef_CO_ket_G3=1;

coef_CO_hin_G3=0;

coef_COOH_G3=0;

elseif random_number_5 > 0.330 && random_number_5 < 0.396

kislород_G3= '№ 49';

coef_C_G3=22;

coef_H_G3=22;

coef_O_G3=1;

Hfk_G3=-67.4; %кДж/МОЛЬ

coef_OH_G3=1;

coef_efir_G3=0;

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						40
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.396 && random_number_5 < 0.462
kislород_G3= '№ 52';
coef_C_G3=8;
coef_H_G3=8;
coef_O_G3=2;
Hfk_G3=-423.93; %кДж/моль
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=1;
elseif random_number_5 > 0.462 && random_number_5 < 0.528
kislород_G3= '№ 55';
coef_C_G3=10;
coef_H_G3=8;
coef_O_G3=2;
Hfk_G3=-321.25; %кДж/моль
coef_OH_G3=2;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.528 && random_number_5 < 0.594
kislород_G3= '№ 58';
coef_C_G3=11;
coef_H_G3=14;
coef_O_G3=2;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						41
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

```

Hfk_G3=-503.36; %кДж/моль
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=1;
elseif random_number_5 > 0.594 && random_number_5 < 0.660
kislород_G3 = '№ 61';
coef_C_G3=13;
coef_H_G3=10;
coef_O_G3=2;
Hfk_G3=-241.6; %кДж/моль
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=1;
coef_CO_ket_G3=1;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.660 && random_number_5 < 0.726
kislород_G3= '№ 64';
coef_C_G3=14;
coef_H_G3=12;
coef_O_G3=2;
Hfk_G3=-247.7; %кДж/моль
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=1;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.726 && random_number_5 < 0.792
kislород_G3= '№ 67';

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		42

```

coef_C_G3=17;
coef_H_G3=12;
coef_O_G3=2;
Hfk_G3=-184.8; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=1;
coef_CO_ket_G3=1;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;
elseif random_number_5 > 0.792 && random_number_5 < 0.858
kislород_G3= '№ 70';
coef_C_G3=5;
coef_H_G3=4;
coef_O_G3=3;
Hfk_G3 = -498.4; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=1;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=1;
elseif random_number_5 > 0.858 && random_number_5 < 0.924
kislород_G3= '№ 73';
coef_C_G3=11;
coef_H_G3=8;
coef_O_G3=3;
Hfk_G3=-547.8; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G3=1;
coef_efir_G3=0;
coef_CO_ket_G3=0;
coef_CO_hin_G3=0;

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		43

```

coef_COOH_G3=1;
elseif random_number_5 > 0.924
kislород_G3= '№ 76';
coef_C_G3=27;
coef_H_G3=22;
coef_O_G3=3;
Hfk_G3=-320.9; %кДж/МОЛЬ
coef_OH_G3=0;
coef_efir_G3=2;
coef_CO_ket_G3=1;
coef_CO_hin_G3=0;
coef_COOH_G3=0;

end

a=q;
b=p;
d=nO;

[m5, m6, m7] = solve('coef_C_G1*m5+coef_C_G2*m6+coef_C_G3*m7=a',...
                    'coef_H_G1*m5+coef_H_G2*m6+coef_H_G3*m7=b',...
                    'coef_O_G1*m5+coef_O_G2*m6+coef_O_G3*m7=d');

m5=eval (m5);
m6=eval (m6);
m7=eval (m7);
if m5<0
    run buryy_ugol_4
end
if m6<0
    run buryy_ugol_4
end
if m7<0
    run buryy_ugol_4

```

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						44
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

end

$$H_{fc} = m_1 \cdot 120 + m_2 \cdot 99 + m_3 \cdot H_{fk_VA} + m_4 \cdot H_{fk_SK} + m_5 \cdot H_{fk_G1} + m_6 \cdot H_{fk_G2} + m_7 \cdot H_{fk_G3};$$

$$H_{fp} = -393.769 \cdot 100 - 143.01 \cdot n_H + 33.871 \cdot n_N - 297.053 \cdot n_S;$$

$$H_{fr} = H_{fp} - H_{fc};$$

$$Q_{s_daf} = -H_{fr} / M;$$

Результати розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля наведено в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1 - Результати розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого вугілля певного складу

Параметр	Значення
1	2
Склад вугілля:	
Вуглець (C)	61,6 %
Водень (H)	5,8 %
Кисень (O)	25,8 %
Азот (N)	0,8 %
Сірка (S)	6,0 %
Довідкове значення вищої теплоти згоряння органічної маси вугілля	27,3 МДж/кг
Молекулярна маса фрагмента органічної маси вугілля	1728,2 кг/кмоль
Співвідношення між двома формами органічної сірки вугілля	0,4924
Число молей тіофенової сірки	0,1380 моль
Число молей сульфідної сірки	0,1423 моль
Число атомів вуглецю, яке витрачається на побудову органічної маси вугілля	3,6476
Число атомів водню, яке витрачається на побудову органічної маси вугілля	3,0957

Закінчення таблиці 1.1.

1	2
Співвідношення між формами азоту	0,8365
Число молей піррольного азоту	1,4449
Число молей піридинового азоту	0,2824
Число атомів вуглецю, що залишилось у фрагменті органічної маси вугілля	78,2317
Число атомів водню, що залишилось у фрагменті органічної маси вугілля	63,1393
Ентальпія утворення органічної маси бурого вугілля	-4,233

2 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ СТАДІЙ МЕТАМОРФІЗМУ І ТА ІІ

Пункти 1...14 у цьому розрахунку аналогічні розрахунку ентальпії утворення бурого вугілля.

15) Для передачі цієї формули потрібні 3 сполуки, з яких принаймні одна кисневмісна.

Тобто, поєднання вуглеводневих індивідуальних сполук №1...31 та кисневмісних індивідуальних сполук №32...76 можуть бути наступними, наведеними в таблиці 2.1.

Таблиця 2.1- Поєднання вуглеводневих індивідуальних сполук та кисневмісних індивідуальних сполук

Вуглеводні №1...31	Кисневмісні сполуки №32...76
0	3
1	2
2	1

Для розрахунку кам'яного вугілля використовують індивідуальні сполуки № 1...89.

Числа молей 3 індивідуальних сполук відповідно № V, VI, VII визначаються за формулою [10]:

$$\begin{bmatrix} n_{CV} & n_{CVI} & n_{CVII} \\ n_{HV} & n_{HVI} & n_{HVII} \\ n_{OV} & n_{OVI} & n_{OVII} \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} m_V \\ m_{VI} \\ m_{VII} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} p \\ q \\ n_3 \end{bmatrix},$$

де m_V , m_{VI} , m_{VII} - числа молей відповідно № V, VI та VII кисневмісних індивідуальних сполук;

n_{CV} , n_{CVI} , n_{CVII} - числа атомів вуглецю (C) у молекулах відповідно № V, VI та VII кисневмісних індивідуальних сполук;

$$\Delta H_{f,p} = n_1 \cdot \Delta H_{f(CO_2 \text{ газ})} + 0,5 \cdot n_2 \cdot \Delta H_{f(H_2O \text{ жидк})} + n_4 \cdot \Delta H_{f(NO_2 \text{ газ})} + n_5 \cdot \Delta H_{f(SO_2 \text{ газ})}.$$

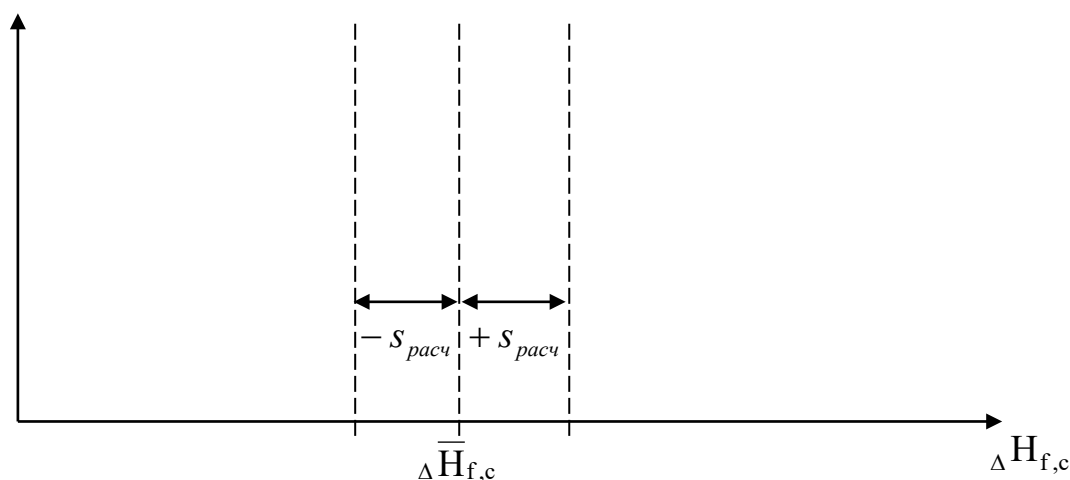


Рисунок 2.1- Межі значень ентальпії утворення N_c комбінацій (наборів)

молекулярного складу, що задовольняють одному складу вугілля

20) Визначається зміна ентальпії при горінні за формулою [3]:

$$\Delta H_{f,r} = \Delta H_{f,p} - \Delta H_{f,c}.$$

21) Визначається вища теплота згоряння органічної маси вугілля за формулою [3]:

$$Q_s^{org} = \frac{-\Delta H_{f,r}}{M}.$$

22) Проводиться порівняння вищої теплоти згоряння, обчисленої за наведеною вище формулою, з вищою теплотою згоряння, наведеною в літературі [11, 12] за такими критеріями:

- обчислюється середньоквадратичне відхилення за формулою [13]:

$$s_{расч} = \sqrt{\frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} (Q_{s\ расч\ i}^{org} - \overline{Q}_{s\ расч}^{org})^2},$$

где N_c - кількість комбінацій (наборів) молекулярного складу, що задовольняють одному складу вугілля;

$Q_{s \text{ расч } i}^{org}$ - величина вищої теплоти згоряння кожної окремої комбінації (окремого набору) молекулярного складу, задовольняє одному складу вугілля;

$\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org}$ - середнє значення вищої теплоти згоряння всім комбінаціям молекулярного складу, задовольняють одному складу вугілля.

Середнє значення найвищої теплоти згоряння визначається за формулою [13]:

$$\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org} = \frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} Q_{s \text{ расч } i}^{org}.$$

23) Порівнюються $\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org}$ та $\bar{Q}_{s \text{ справ}}^{daf}$.

Для прикладу порівняємо $\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org}$ та $\bar{Q}_{s \text{ справ}}^{daf}$ з [3].

На рисунку 2.2 наведено інтервали можливих значень $\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org}$ та $\bar{Q}_{s \text{ справ}}^{daf}$, які мають спільну ділянку від 32,602 до 32,708 МДж/кг.

Таким чином, після знаходження загальної ділянки в інтервалах $\bar{Q}_{s \text{ расч}}^{org}$ та $\bar{Q}_{s \text{ справ}}^{daf}$ можна лише стверджувати, про можливість адекватного уявлення органічної маси кам'яного вугілля певним набором індивідуальних сполук.

24) Визначається "експериментальне" або "довідкове" значення теплоти утворення за формулою [3]:

$$\Delta H_f^{daf} = M \cdot Q_s^{daf} - \Delta H_{f,p},$$

де Q_s^{daf} береться з літератури [12].

					02.15.ЕЕ2221.КРМ.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		50

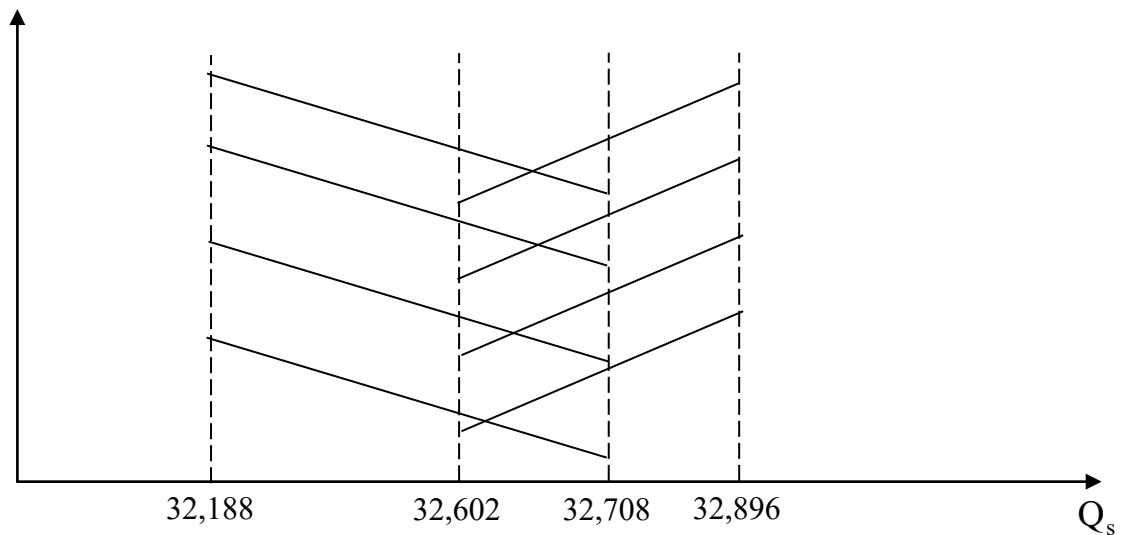


Рисунок 2.2 - Інтервали можливих значень $\bar{Q}_{s\text{ расч}}^{org}$ та $\bar{Q}_{s\text{ справ}}^{daf}$, які мають спільну ділянку від 32,602 до 32,708 МДж/кг

25) Обчислюється середньоквадратичне відхилення ΔH_f^{daf} за формулою [13]:

$$S_{расч} = \sqrt{\frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} \left(\Delta H_{fi}^{daf} - \bar{\Delta H}_f^{daf} \right)^2}$$

26) Середнє значення теплоти утворення визначається за формулою [13]:

$$\bar{\Delta H}_f^{daf} = \frac{1}{N_c} \cdot \sum_{i=1}^{N_c} \Delta H_{fi}^{daf}$$

27) Визначається загальна кількість $\Delta H_{f,c}$ та ΔH_f^{daf} на прикладі [3].

28) “Відкидаються” з розгляду ті “наші” суміші, які не потрапили в інтервал $\Delta H_{f,c} = -1714 \dots -1875$ кДж/моль (наприклад, 2 суміші з 10 відкидаються, як показано на рисунку 2.3).

Суміші, що “залишилися”, відображають будову органічної маси даного складу вугілля.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		51

Таблиця 2.2 - Порядок розрахунку для 10 комбінацій сумішей індивідуальних сполук

<p>1) Обчислюється</p> $\Delta H_{f,c1}$ $\Delta H_{f,c2}$ $\Delta H_{f,c10}$	<p>Обчислюється</p> $\Delta \bar{H}_{f,c}$	<p>Обчислюється</p> $S_{расч}$
<p>2) Обчислюється</p> $\Delta H_{f,p1}$ $\Delta H_{f,p2}$ $\Delta H_{f,p10}$		
<p>3) Обчислюється</p> $\Delta H_{f,r1}$ $\Delta H_{f,r2}$ $\Delta H_{f,r10}$		
<p>4) Обчислюється</p> Q_{s1}^{org} Q_{s2}^{org} Q_{s10}^{org}	<p>Обчислюється</p> \bar{Q}_s^{org}	<p>Обчислюється</p> $S_{расч}$
	<p>5) З літератури [12] береться \bar{Q}_s^{daf}</p>	<p>З літератури [12] береться $S_{справ}$</p>
<p>б) Обчислюється</p> ΔH_{f1}^{daf} ΔH_{f2}^{daf} ΔH_{f10}^{daf}	<p>Обчислюється</p> $\Delta \bar{H}_f^{daf}$	<p>Обчислюється</p> $S_{расч}$

3 МЕТОДИКА РОЗРАХУНКУ ЕНТАЛЬПІЇ УТВОРЕННЯ ОРГАНІЧНОЇ МАСИ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ СТАДІЙ МЕТАМОРФІЗМУ II-III, III, IV

Пункти 1...12 у цьому розрахунку аналогічні розрахунку ентальпії утворення кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II.

13) З кисневмісних індивідуальних сполук №32...76 виділяються 3 групи сполук, що містять функціональні групи кисню, а саме:

Група "а" - $COOH$ - 12 індивідуальних сполук;

Група "б" - $C = O_{кет}$ - 11 індивідуальних сполук;

Група "с" - $C = O_{хин}$ - 4 індивідуальні сполуки.

Номери індивідуальних сполук наведено в таблиці 3.1.

Таблиця 3.1 - Номери індивідуальних сполук

$COOH$	51	52	53	56	57	58	60	62	70	71	72	73
$C = O_{кет}$	44	46	47	59	61	64	66	67	74	75	76	
$C = O_{хин}$	54	63	68	69								

14) З кожної групи випадковим шляхом вибирається 1 індивідуальна сполука, тобто. 1 сполука з групи "а", 1 сполука з групи "б" та одна сполука з групи "с".

15) Визначаються коефіцієнти [3]:

$$\Delta n_1 = \Delta n_{1,S} + \Delta n_{1,N} + (\Delta n_{1,Oa} + \Delta n_{1,Ob} + \Delta n_{1,Oc}),$$

$$\Delta n_2 = \Delta n_{2,S} + \Delta n_{2,N} + (\Delta n_{2,Oa} + \Delta n_{2,Ob} + \Delta n_{2,Oc}),$$

$$p = n_1 - \Delta n_1,$$

$$q = n_2 - \Delta n_2,$$

$$r = n_3 - (\Delta n_{3,Oa} + \Delta n_{3,Ob} + \Delta n_{3,Oc}).$$

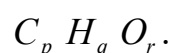
В якості прикладу оберемо одну сполуку з групи "а", одну сполуку з групи "б" та одну сполуку з групи "с", як показано в таблиці 3.2.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						54
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

Таблиця 3.2 – Хімічні сполуки для прикладу

“а”	“б”	“с”
$C_7H_6O_2$	$C_{13}H_{10}O$	$C_{10}H_6O_2$
f_{oa} (з рис. 3 в [3])	f_{ob} (з рис. 3 в [3])	f_{oc} (з рис. 3 в [3])
$m_a = f_{oa} \cdot n_3$	$m_b = f_{ob} \cdot n_3$	$m_c = f_{oc} \cdot n_3$
$\Delta n_{1,Oa} = 7 \cdot m_a$	$\Delta n_{1,Ob} = 13 \cdot m_b$	$\Delta n_{1,Oc} = 10 \cdot m_c$
$\Delta n_{2,Oa} = 6 \cdot m_a$	$\Delta n_{2,Ob} = 10 \cdot m_b$	$\Delta n_{2,Oc} = 6 \cdot m_c$
$\Delta n_{3,Oa} = 2 \cdot m_a$	$\Delta n_{3,Ob} = 1 \cdot m_b$	$\Delta n_{3,Oc} = 2 \cdot m_c$

16) Це призводить до формули частини фрагмента органічної маси вугілля, що залишається [3]:



17) Для передачі цієї формули вибирали 3 сполуки з наступних груп.

Група ”1”- індивідуальні сполуки №1...31;

Група ”2” -ОН - 14 індивідуальних сполук;

Група ”3” -- О -- 4 індивідуальні сполуки.

Поєднання вуглеводневих індивідуальних сполук №1...31 та кисневмісних індивідуальних сполук групи “2” та групи “3” можуть бути наступними, наведеними в таблиці 3.3.

За такої модифікації алгоритму суміші складаються з 10 індивідуальних сполук кожна:

- 3 з них визначаються розв'язком системи 3 рівнянь;
- 3- завданням кисневмісних сполук з груп ”а”, ”б” та ”с”;
- по 2 азот- та сірковмісні сполуки.

Далі розрахунок є аналогічним розрахунку ентальпії утворення кам'яного вугілля стадій метаморфізму I та II.

Таблиця 3.3 - Поєднання вуглеводневих індивідуальних сполук №1....31 та кисневмісних індивідуальних сполук групи "2" та групи "3"

Вуглеводні №1....31	Кисневмісні сполуки групи "2" та групи "3"
0	3
1	2
2	1

Як приклад виберемо одну сполуку з групи "а", одну сполуку з групи "б", одну сполуку з групи "с", одну сполуку з групи "d" та одну сполуку з групи "е", як показано в таблиці 4.2.

Таблиця 4.2 – Хімічні сполуки для прикладу

"а"	"б"	"с"	"d"	"е"
$C_7H_6O_2$	$C_{13}H_{10}O$	$C_{10}H_6O_2$	C_6H_6O	$C_{12}H_8O$
f_{oa} (з [3])	f_{ob} (з [3])	f_{oc} (з [3])	f_{od} (з [3])	f_{oe} (з [3])
$m_a = f_{oa} \cdot n_3$	$m_b = f_{ob} \cdot n_3$	$m_c = f_{oc} \cdot n_3$	$m_d = f_{od} \cdot n_3$	$m_e = f_{oe} \cdot n_3$
$\Delta n_{1,oa} = 7 \cdot m_a$	$\Delta n_{1,ob} = 13 \cdot m_b$	$\Delta n_{1,oc} = 10 \cdot m_c$	$\Delta n_{1,od} = 6 \cdot m_d$	$\Delta n_{1,oe} = 12 \cdot m_e$
$\Delta n_{2,oa} = 6 \cdot m_a$	$\Delta n_{2,ob} = 10 \cdot m_b$	$\Delta n_{2,oc} = 6 \cdot m_c$	$\Delta n_{2,od} = 6 \cdot m_d$	$\Delta n_{2,oe} = 8 \cdot m_e$
$\Delta n_{3,oa} = 2 \cdot m_a$	$\Delta n_{3,ob} = 1 \cdot m_b$	$\Delta n_{3,oc} = 2 \cdot m_c$	$\Delta n_{3,od} = 1 \cdot m_d$	$\Delta n_{3,oe} = 1 \cdot m_e$

За ідеєю:

$$(\Delta n_{3,oa} + \Delta n_{3,ob} + \Delta n_{3,oc} + \Delta n_{3,od} + \Delta n_{3,oe}) = n_3.$$

Якщо ні, то m_d та m_e визначаються наступним чином:

$$r = n_3 - (\Delta n_{3,oa} + \Delta n_{3,ob} + \Delta n_{3,oc}),$$

$$m_d = \frac{f_{od}}{(f_{od} + f_{oe})} \cdot r,$$

$$m_e = \left[1 - \frac{f_{od}}{(f_{od} + f_{oe})} \right] \cdot r.$$

16) Це призводить до формули частини фрагмента органічної маси вугілля, що залишається [3]:

$$C_n H_m$$

17) Для передачі формули вибирають 2 сполуки групи елементів №1....31, тобто з групи вуглеводнів.

Перша сполука має бути такою, щоб її атомне співвідношення $\frac{H}{C}$ було [3]:

$$\frac{H}{C} > \frac{m}{n}.$$

Друга сполука має бути такою, щоб її атомне співвідношення $\frac{H}{C}$ було [3]:

$$\frac{H}{C} < \frac{m}{n}.$$

18) Числа молей цих (10 та 11) сполук визначаються за формулою [3]:

$$m_X = \frac{(n \cdot y_{XI} - m \cdot x_{XI})}{(x_X \cdot y_{XI} - x_{XI} \cdot y_X)},$$
$$m_{XI} = \frac{(n - m_X \cdot x_X)}{x_{XI}}.$$

За такої модифікації алгоритму суміші складаються з 11 індивідуальних сполук кожна:

- два з них обираються з групи вуглецевмісних сполук;
- п'ять - завданням кисневмісних сполук із груп "а", "b", "c", "d", "e";
- по два азот-і сірковмісні сполуки.

Далі розрахунок аналогічний до розрахунку ентальпії утворення кам'яного вугілля стадій метаморфізму II – III, III, IV.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		59

ВИСНОВКИ ТА РЕКОМЕНДАЦІЇ

В даній роботі розроблено методики розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого та кам'яного вугілля, а також антрациту.

За результатами розрахунку ентальпії утворення органічної маси бурого та кам'яного вугілля, а також антрациту згідно з розробленими методиками, можна зазначити наступне:

- частка вуглецю збільшується зі ступенем вуглефікації – 65 % для бурого вугілля і більше 91 % для антрацитів; відповідно знижується вміст кисню (від 30 до 2%) та водню (від 8 до 4% і менше);

- вміст азоту та сірки менше залежать від ступеня вуглефікації і знаходиться в межах 0,5...2 % для азоту та 0,5...3 % для сірки;

- сполуки вуглецю та водню у вугіллі представлені різними вуглеводневими сполуками, ентальпія яких знаходиться в межах -192,7...620,3 кДж/моль;

- ентальпія утворення кисневмісних сполук у вугіллі знаходиться в межах -2,5...-551,23 кДж/моль залежно від виду сполуки;

- ентальпія утворення сірковмісних сполук у вугіллі знаходиться в межах 88...231 кДж/моль;

- азот у вугіллі присутній головним чином у піролоподібних (NH) і піридіподібних структурах (Npy), а ентальпія утворення цих сполук знаходиться в межах -87,8...209 Дж/моль;

- при перетворенні бурого вугілля на кам'яне низького та середнього ступеня вуглефікації відбувається ущільнення структури та утворення хімічних зв'язків між сполуками;

- наступна вуглефікація ще більше ущільнює структуру вугілля, і тому найбільше метаморфізоване вугілля (антрацит) має властивості упорядкованості структури, подібної до кристалів.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
						60
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Глущенко И. М. Химическая технология горючих ископаемых. -К.: Выш. шк., 1985.- 447 с.
2. Глущенко И. М. Термический анализ твердых топлив.- М: Metallurgy, 1968.-192 с.
3. Химические вещества из угля./ Под ред. Калечица И. В. – М.: Химия, 1980. – 616 с.
4. Гюльмалиев А. М., Гагарин С. Г., Головин Г. С. Структура и свойства органической массы горючих ископаемых// ХТТ. 2004. - №6. – С.10-31.
5. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermodynamical Data of Organic Compounds. L., N.Y.: Chapman and Hall, 1986.- 792 p.
6. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М.: Мир, 1971.-807 с.
7. Гагарин С.Г. Формы серы и азота в органической массе углей (Обзор)// Кокс и химия. 2003.- №7. – С. 31-39.
8. Пинчук В.А., Губинский М.В. Структура, свойства и энтальпия образования органической части длиннопламенных и газовых углей // Современная наука. 2010.- №3 (5). – С. 3-10.
9. Гагарин С.Г. Оценка энтальпии образования органической массы бурых углей / С.Г. Гагарин, Т.Г. Гладун // Химия твердого топлива.- 2002.- №5.- С. 11-21.
10. Гагарин С.Г. Оценка энтальпии образования органической массы каменных углей и антрацитов / С.Г. Гагарин, Т.Г. Гладун // Химия твердого топлива.- 2003.- №4.- С. 3-23.
11. Добронравов В.Ф., Арцер А.С., Дунаевская Э.Ф. // ХТТ. -1983.- №3.- С. 14.
12. Энергетическое топливо СССР (ископаемые угли, горючие сланцы, торф, мазут и горючий газ): справочник / И.И. Матвеева, Н.Б. Новицкий, В.С. Вдовченко [и др.] - М.: Энергия, 1979.- 128с.
13. Худсон Д. Статистика для физиков / Д. Худсон.- М.: Мир, 1970.- 296с.

					02.15.EE2221.KPM.2023-ПЗ	Лист
Зм.	Арк.	№ документа	Підпис	Дата		61