

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ОЦЕНКА ЗАПАСОВ ИСКОПАЕМЫХ ТОПЛИВ. 1. ЕСТЕСТВЕННЫЙ МЕТАМОРФИЗМ И ИСКУССТВЕННАЯ УГЛЕФИКАЦИЯ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

В любой пространственной зоне основным фактором, сформировавшим разнообразие химического состава, строения и свойств углей, является время от начала “геологической истории” материнских растительных остатков. При этом на любом отрезке “геологического возраста” даже в относительно близких пространственных зонах могут образовываться угли разного “химического возраста” за счет различной интенсивности природных воздействий и, в первую очередь, температуры и давления. Поскольку последние “за давностью лет” практически не идентифицируемы, количественное описание метаморфизма осуществляли путем установления временных закономерностей изменения элементного состава на фоне его “случайных”, хотя и причинно обусловленных колебаний. Исследованы закономерности изменения в ходе метаморфизма элементного состава твердого топлива и построена математическая модель, описывающая эти закономерности как функции от содержания углерода. С помощью экспериментальных данных искусственной углефикации показано, что она является экспериментальной моделью естественного метаморфизма. Сформулирован принцип элементного состава «молекулы» твердого топлива. Исследование динамики изменения углефикации позволило выделить характерные точки на оси метаморфизма, составить материальный баланс этого процесса и показать, что на оси метаморфизма коксующиеся угли сосредоточены в узкой области около точки, в которой в «молекуле» твердого топлива на каждый атом кислорода приходится 16 атомов водорода.

Ключевые слова: метаморфизм, уголь, химический состав, твердое топливо, углефикация, модель, экстракция.

Введение

Катастрофическое исчерпание природных запасов угля, нефти и газа, как наиболее распространенных источников энергии и сырья для промышленности, делают актуальным их экономичное (оптимальное) расходование. Последнее, однако, невозможно без глубоких знаний о внутреннем строении, составе и свойствах ископаемых топлив, без оценки их запасов, которые являются результатом непрерывной трансформации исходного материала растительного происхождения через торф к углеобразованиям разного “химического возраста” — разной степени метаморфизма.

Из анализа наиболее значимых концепций, касающихся происхождения и химической природы углей, вытекают следующие положения [1]:

1. В ходе естественного метаморфизма, искусственной углефикации, принудительного обуглероживания (пиролиза) и растворения (экстракции) ОМУ изменяется в направлении от

максимального разнообразия элементного состава и химической структуры к минимальному.

2. Специфические физико-химические свойства угля на средней стадии метаморфизма являются следствием экстремального характера изменений его состава и строения в этот период.

3. В ходе естественного метаморфизма (искусственной углефикации) и пиролиза протекают одни и те же реакции, но с разными скоростями.

4. С помощью “мягкого” воздействия на систему связей первичных элементов структуры угля можно максимально реализовать его химический потенциал.

Согласно существующим представлениям [1] в процессе естественного обуглероживания, формирующего химический потенциал топлива, газообразные и жидкие продукты метаморфизма покидают “реакционную зону”, что обуславливает не только уменьшение массы твердого остатка, но и изменяет его элементный со-

став (массовые содержания в нем углерода (q_C), водорода (q_H), кислорода (q_O), азота (q_N) и серы (q_S)) как следствие различия скоростей реакций по перечисленным элементам.

При поиске общих закономерностей метаморфизма рассматривают отдельно две гипотезы о его движущей силе:

1. В любой пространственной зоне основным фактором, сформировавшим разнообразие химического состава, строения и свойств углей, является время от начала “геологической истории” материнских растительных остатков.

2. На любом отрезке “геологического возраста” даже в относительно близких пространственных зонах могут образовываться угли разного “химического возраста” за счет различной интенсивности природных воздействий и, в первую очередь, температуры и давления.

Поскольку последние “за давностью лет” практически не идентифицируемы, количественное описание метаморфизма осуществляли путем установления временных закономерностей изменения элементного состава на фоне его “случайных”, хотя и причинно обусловленных колебаний.

Экспериментальные данные

При анализе зависимости между содержанием углерода в твердом топливе и глубиной его залегания использовали данные, приведенные в [2, табл. 1].

Для оценки параметров модели метаморфизма твердого топлива, определяемого изменением его элементного состава, использовали результаты опробования углей всех стадий метаморфизма Донецкого, Кузнецкого, Карагандинского и Печорского бассейнов. Эти данные в виде зависимостей массовых содержаний водорода, кислорода, азота и серы от массового содержания углерода представлены на рис. 1.

В рамках принципа “внешнего дополнения” [3] проверку полученной модели выполняли по данным, ранее неиспользованным в расчетах: результаты исследования бурых углей (землистых, плотных матовых и блестящих) [4, стр. 324]; углей марок Г, Ж, и К [5, стр. 22].

В качестве источника фактического материала для исследования кинетики метаморфиз-

ма использовали результаты процесса искусственной углефикации как экспериментальной модели естественного метаморфизма. Описание этого процесса дано в [1, стр. 316], а результаты эксперимента приведены в табл. 1.

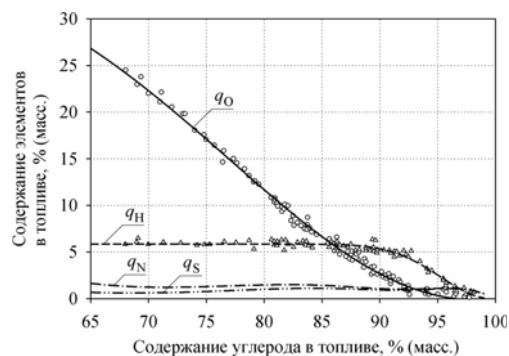


Рис. 1. Зависимость содержания кислорода, водорода, азота и серы в топливе от содержания в нем углерода

Данные табл. 1 привязаны нами по аналогии с [2] к шкале максимального палеопогружения (по Левенштейну).

Результаты и обсуждение

Элементный состав топлив и закономерности естественного метаморфизма

Для описания скорости метаморфизма по углероду считали, что на этапах, когда твердый остаток уже идентифицируется как обуглероженный материал, действие природных факторов в значительной мере ослабляется нарастающей степенью изоляции от внешней среды за счет увеличения глубины залегания. Учитывая, также, что углерод, как компонент “реакционной системы”, представлен в ней избыточным количеством, скорость метаморфизма по этому элементу считали равной скорости реакции нулевого порядка:

$$\frac{dq_C}{d\tau} = K_C \cdot \quad (1)$$

Исходя из того, что степень метаморфизма, развивающегося во времени, увеличивается с ростом глубины залегания [6,7], и учитывая связь с ней признаков метаморфизма, (1) пред-

Таблица 1

Отражательная способность, потеря массы и элементный состав в ходе углефикации бурого угля

Глубина погружения, км	R_0 , %	Конверсия ОМУ, %	C	H	N	S	O
0,10	0,28	0,0	65,6	4,83	0,60	0,41	28,56
0,15	0,31	3,6	65,9	4,76	0,71	0,30	28,33
0,49	0,47	11,8	69,3	4,69	0,69	0,20	25,12
1,48	0,59	21,7	75,0	5,00	0,79	0,52	18,69
2,90	1,00	33,9	83,2	4,86	0,91	0,41	10,62
4,25	1,89	42,0	90,7	3,75	1,01	1,34	3,20
4,60	2,73	45,0	92,9	2,96	0,83	1,03	2,28

ставили в виде:

$$\frac{dq_C}{dH_1} = \hat{K}_C \quad (2)$$

Интегрирование этого выражения дает:

$$q_C = (q_C^0 - \hat{K}_C \cdot H_1^0) + \hat{K}_C \cdot H_1, \quad (3)$$

где q_C^0 , q_C , H_1^0 и H_1 – начальные и текущие содержания углерода в угле (масс. доли) и глубины залегания (км), соответственно.

По данным из [2] нашли, что

$$(q_1^0 - \hat{K}_C \cdot H_1^0) \cdot 100 = 67,17 \text{ мас.}\%$$

$$a \quad \hat{K}_C = 5,53 \frac{\text{мас.}\%}{\text{км}}$$

и построили график (рис. 2), говорящий о соответствии между (3) и использованными данными, что подтверждает обоснованность (1).

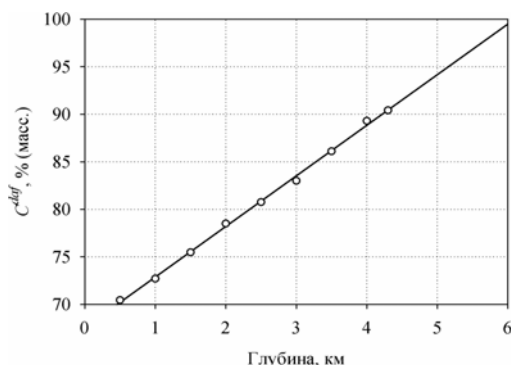


Рис. 2. Связь между содержанием углерода в угле и глубиной его залегания

Общее направление метаморфизма за счет преимущественной скорости потери массы кислорода определяется меньшей устойчивостью кислородсодержащих соединений алифатического ряда по сравнению с оксиароматическими соединениями, так что распад первых предвзывает распад вторых, приводя к последовательному повышению содержания углерода в остатке. При этом в природных условиях тепловые эффекты реакций распада кислородсодержащих алифатических и гетероциклических соединений, а также циклизации ароматики при участии, например по В.Е. Раковскому, кумарона имеют разные знаки, так что дать общую направленность процессу обуглероживания в условиях противоположных эффектов от действия температуры может только время. Поэтому скорость потери кислорода в ходе метаморфизма

представили пропорциональной его остатку и некоторой функции от массового содержания углерода:

$$-\frac{dq_0}{d\tau} = K_0 (\hat{q}_0 - q_0) \cdot f_0(100 - q_C), \quad (4)$$

где \hat{q}_0 – предельное массовое содержание кислорода в топливе, %.

При описании кинетики потери массы водорода топливом в ходе метаморфизма учитывали в качестве основных следующие факторы:

1. Оценка соотношения между количествами ароматических и алифатических соединений по результатам ИК-спектроскопии как продуктов разделения пластической массы в центробежном поле, так и исходных углей говорит об абсолютном преобладании алифатических структур [8,9].

2. В ароматических структурах связь С–С более прочна, чем связь С–Н; в алифатических структурах связь С–С менее прочна, чем С–Н.

3. Малое в сравнении с содержанием углерода и кислорода массовое содержание водорода.

Эти факторы определяют малую скорость потери массы этого элемента на ранних стадиях (от торфа до молодых каменных углей, включительно) вплоть до достижения близких содержаний кислорода и водорода (временной интервал, соответствующий углям среднего возраста) после чего начинается резкое падение его содержания за счет отщепления водорода ароматического ядра. Это и определяет интенсивность обуглероживания топлив на завершающих стадиях метаморфизма. Исходя из этого, для описания кинетики метаморфизма по массовому содержанию водорода, использовали уравнение той же структуры, что и (4):

$$-\frac{dq_H}{d\tau} = K_H (\hat{q}_H - q_H) \cdot f_H(100 - q_C). \quad (5)$$

Полученные выражения после преобразований и интегрирования, дополненные функциями q_S и q_N от q_C [10], составили математическую модель метаморфизма, определяемого изменением элементного состава топлива в условиях его естественного залегания:

$$q_0 = \hat{q}_0 \left[1 - e^{-\frac{K_0 \cdot F_0 (100 - q_C)}{K_C}} \right]; \quad (6)$$

$$q_H = \hat{q}_H \left[1 - e^{-\frac{K_H \cdot F_H (100 - q_C)}{K_C}} \right]; \quad (7)$$

$$q_s = q_N [\alpha + \beta(100 - q_c)]; \quad (8)$$

$$q_N = \frac{100 - q_c - q_H - q_0}{(1 + \alpha) + \beta(100 - q_c)}. \quad (9)$$

По данным испытания углей всех стадий метаморфизма Донецкого, Кузнецкого, Карагандинского и Печорского бассейнов (рис. 1) нашли по водороду $\hat{q}_H = 5,85$, $b_0^H = -1778 \cdot 10^{-5}$ и $b_1^H = 5236 \cdot 10^{-5}$; по кислороду $\hat{q}_O = 38$, $b_0^O = -3847 \cdot 10^{-6}$ и $b_1^O = 2221 \cdot 10^{-6}$; по азоту и сере $\alpha = 1,0520$ и $\beta = -0,0184$.

Показано, что полученная модель метаморфизма устойчива и адекватно описывает экспериментальные данные, не только использованные для нахождения численных значений коэффициентов b_0^H , b_1^H , b_0^O , b_1^O , α и β (“внутренняя” адекватность), но и ранее не использованные в расчетах (принцип “внешнего дополнения”). Более того, рассчитав содержания кислорода, как наиболее энергично изменяющегося в ходе метаморфизма параметра, построили зависимость между расчетными и фактическими значениями, заимствованными из разных литературных источников (рис. 3).

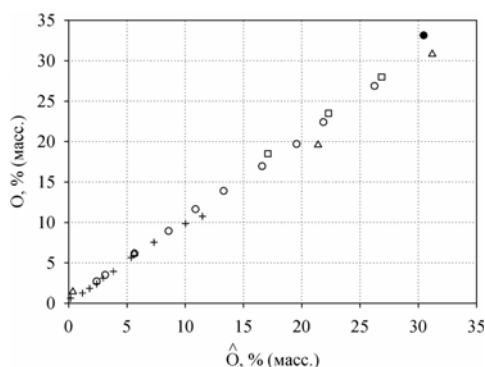


Рис. 3. Зависимость между расчетным \hat{O} и фактическим O содержанием кислорода в углях по данным: \circ – табл. 1 из [4]; \times – табл. 1 из [11]; \square – Штрахе-Ланта (Химия угля. – Госхимиздат, 1931) (цитируется по [11], табл. 3); \bullet – торф ([12, стр. 14]); Δ – угли бурые ([4, стр. 324])

Приведенные результаты подтверждают общий характер и прогностические возможности полученных уравнений.

Искусственная углефикация как экспериментальная модель метаморфизма

В дальнейшем была сделана попытка создания модели кинетики метаморфизма с использованием в явном виде фактора времени. В связи с этим сформулированы следующие тре-

бования к математической модели временных закономерностей метаморфизма:

1. Структура модели должна быть достаточно общей по отношению к различным свойствам топлива, изменение которых используется в качестве признака метаморфизма.

Модель должна включать:

2. Температурно-временной фактор t как движущую силу энергообмена объекта исследования с окружающей средой.

3. Параметр термохимической устойчивости объекта исследования E (вещества топлива) как аналог энергетического барьера (энергии активации).

4. Вещественную движущую силу метаморфизма как разность между достигнутым y и предельным значениями используемого показателя, возведенную в некоторую степень n , определяющую зависимость скорости процесса от числа взаимодействующих при синтезе или образующихся при деструкции частиц (молекул).

5. Параметр K_0 , описывающий усредненный уровень действия неучтенных свойств объекта исследования и окружающей среды, выступающий одновременно в роли масштабирующего фактора.

6. Модель должна отражать противоположное влияние на скорость метаморфизма одновременного роста температурно-временного фактора и убыли вещественной движущей силы¹.

В качестве выражения, удовлетворяющего всем перечисленным требованиям, предложено уравнение, во многом аналогичное основному уравнению формальной кинетики:

$$-\frac{dy}{d\tau} = K_0 \cdot e^{-\frac{E}{t}} (\hat{y} - y)^n. \quad (10)$$

Для описания кинетики углефикации ввели понятие условного времени τ , которое определяет величину температурно-временного фактора по выражению

$$t = 8,314(373 + 50\tau). \quad (11)$$

Условность времени подразумевает возможность выбора единицы его измерения в зависимости от длительности процесса обуглероживания: на лабораторных установках – минуты, на промышленных – часы, в ходе искусственной углефикации – годы, в ходе естественного метаморфизма – миллионы лет.

Найдены следующие значения параметров уравнения (10):

– по изменению выхода твердого остатка

¹ Выполнение этого условия приведет к тому, что кривая скорости метаморфизма будет иметь экстремум, а соответствующая интегральная кривая будет асимптотически приближаться к предельному значению.

$G_0(0)=51,05$, $E_g=39460$, $K_{0g}=137,8$, $n_g=2$, $S_g=1,44$ с $f=3$;

– по изменению содержания углерода $C_C(0)=100$, $E_C=39900$, $K_{0C}=114$, $n_C=2$, $S_C=0,96$ с $f=3$;

– по изменению показателя отражательной способности витринита $E_R=39900$, $K_{0R}=114$, $n_R=2$, $R_0(0)=0,28$, $S_{R0}=0,0426$ с $f=4$.

Соответствующие кривые представлены на рис. 4.

Видно, что скорость потери массы или, что тоже самое, изменения выхода твердого остатка описывается кривой с максимумом, который достигается на 3-ем году углефикации ($\tau_{max}=2,93$) и составляет $r_{max}=13,289$ %/год. Кривая роста содержания углерода в твердом остатке углефикации так же имеет максимум, но при $\tau_{max}=3,61$, который составил $r_{max}=7,974$.

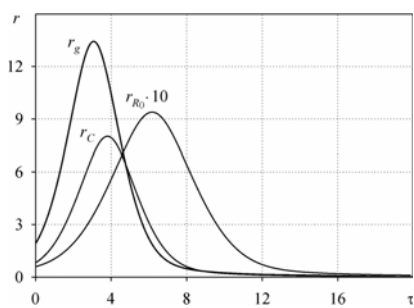


Рис. 4. Скорости: r_g – потери массы; r_C – изменения содержания углерода в твердом остатке; r_{R0} – изменения отражательной способности витринита

График скорости изменения во времени отражательной способности витринита в ходе углефикации имеет максимум, равный 0,939 и время его достижения 6 лет. Это означает, что изменение физических свойств твердого остатка, формирующих показатель R_0 , идет с нарастающей скоростью весь основной период углефикации, вплоть до стадии антрацитов, что отличает этот показатель от других.

О структурно-химических превращениях в ходе метаморфизма

Используя уравнение, полученное для описания изменения содержания углерода в твердом остатке искусственной углефикации, ввели условное время t в модель естественного метаморфизма и рассчитали кривые, представленные на рис. 5.

Видно, что главным “действующим элементом” в ходе углефикации является кислород (при условии оценки по динамике массовых долей элементов).

Обратим внимание на то, что в относительно узкой области на оси времени, прилегающей к значению τ , при котором массовые доли кислорода и азота становятся равными, сосредото-

чены большая часть каменных и практически все хорошо спекающиеся угли. Этот факт представляется важнейшим признаком структурно-химических превращений, приводящих к появлению нового качества – способности вещества топлива к пластификации и спеканию. В связи с этим для оценки совокупного характера изменения во времени массовых содержаний основных элементов ввели параметр

$$\alpha(\tau) = \frac{q_O(\tau) - q_H(\tau)}{q_C(\tau)} \cdot 100 \text{ мас. \%} \quad (12)$$

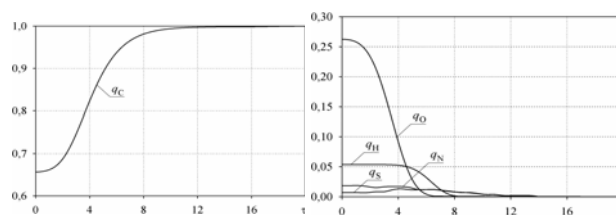


Рис. 5. Изменение содержания в твердом остатке углерода, водорода, кислорода, азота и серы

При анализе особенностей этого параметра устанавливаем следующее:

1. В некоторый момент τ_1 (рис. 6), когда $q_O(\tau_1)=q_H(\tau_1)$, $\alpha(\tau)$ обращается в ноль, так что при $\tau < \tau_1$ $\alpha(\tau) > 0$, а при $\tau > \tau_1$ $\alpha(\tau) \leq 0$.

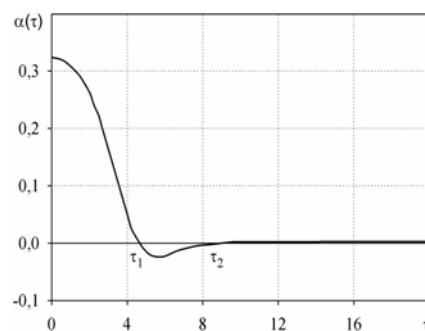


Рис. 6. Характер изменения параметра α в ходе углефикации

2. Кривая, описанная уравнением (12), может вернуться из области отрицательных значений к нулю в момент τ_2 , соответствующий полной потере топливом кислорода и водорода, т.е. при $q_O(\tau_2)=q_H(\tau_2)=0$.

Момент τ_2 логично считать концом углефикации (метаморфизма): дальнейшие воздействия температурно-временного фактора могут вызвать лишь чисто физические процессы упорядочения структуры твердого остатка.

3. К моменту τ_1 в некоторой усредненной единице химической структуры (“молекуле”) топлива на каждый атом кислорода приходится 16 атомов водорода.

Число атомов химических элементов в “молекуле” угля, содержащей $N_C(0)$ атомов углерода, рассчитывали по формуле:

$$N_i(\tau) = \frac{N_C(0) \cdot M_C}{q_C(0)} \cdot q_{T.O.}(\tau) \cdot \frac{q_i(\tau)}{M_i} \quad (13)$$

Используя значения атомных масс элементов M_i (а.е.м.) и взяв для примера “молекулу” угля, содержащую $N_C(0)=100$ атомов углерода, рассчитали кривые искусственной углефикации, представленные в числах атомов на рис. 7.

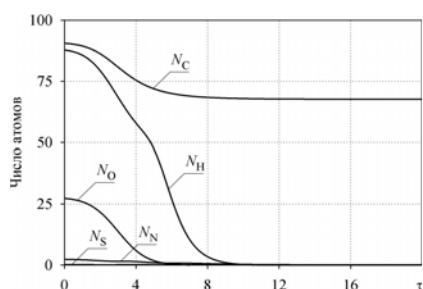


Рис. 7. Изменение числа атомов химических элементов в “молекуле” угля, содержащей 100 атомов углерода

Видно, что в атомном выражении темп потери водорода, если не превышает, то равен темпу потери кислорода вплоть до $\tau=5$. Здесь содержание кислорода в твердом остатке практически исчерпывается, после чего наблюдается резкое ускорение потери водорода.

Оказалось, что условие $N_H/N_O=16$ (или $\alpha=0$) выполняется в нашем случае при $\tau_1=4,51$, когда твердый остаток трансформируется до состава $q_C(\tau_1)=0,866$, $q_H(\tau_1)=0,052$, $q_O(\tau_1)=0,052$, $q_N(\tau_1)=0,016$ и $q_S(\tau_1)=0,014$. Если взять $N_C(0)=27,170$, то этому массовому составу в момент $\tau_1=4,51$ будет соответствовать следующее число атомов в “молекуле” твердого остатка:

$$N_C(\tau_1)=22,026; N_H(\tau_1)=15,994; N_O(\tau_1)=0,998; N_N(\tau_1)=0,355; N_S(\tau_1)=0,125.$$

Число атомов в “молекуле” бурого угля ($\tau=0$) при этом составит:

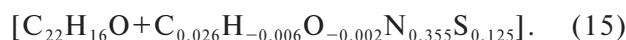
$$N_C(0)=27,170; N_H(0)=26,34; N_O(0)=8,18; N_N(0)=0,69; N_S(0)=0,13.$$

Используя эти данные, гипотетическим усредненным “молекулярным” структурам твердой составляющей топлива можно приписать формулы (с разделением на целые и дробные числа атомов):

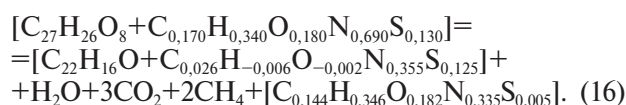
– в начальный момент углефикации (при $\tau=0$)



– в момент достижения равенства массовых содержаний водорода и кислорода (при $\tau=\tau_1$)



Если теперь предположить, что трансформация (14) в (15) осуществляется в ходе реакций дегидратации, декарбоксилирования, деметилирования и дегидрирования, то оказывается, что связь между исходным топливом и продуктами его углефикации за период от τ_0 до τ_1 может быть описана строгим стехиометрическим соотношением в виде суммарной реакции



В целых числах атомов (16) приобретает вид



На рис. 8 приведена кривая углефикации, выраженная через “молекулярную” массу (в расчете на 27,17 атомов углерода в момент τ_0).

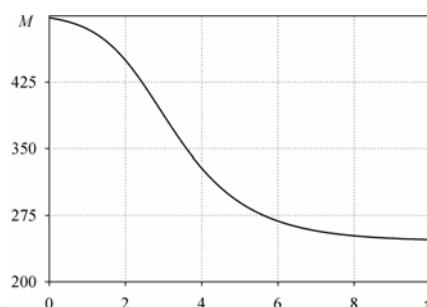


Рис. 8. Кинетика углефикации по “молекулярной” массе топлива

Как видно, эта масса при переходе от начального состояния к практическому концу углефикации уменьшается почти в 2 раза от 498 а.е.м. до 247 а.е.м. “Молекулярная” масса вещества, описываемого выражением (15), составила ~306 а.е.м.

Здесь следует обратить внимание на согласованность приведенных в [1] при обсуждении модели “гость-хозяин” экспериментальных данных по элементарным химическим структурам веществ и их молекулярным массам, а также особенностям интервала метаморфизма вблизи $R_0=0,9$ с результатами анализа нашей математической модели искусственной углефикации. Так, при $n=22$ соединение $C_nH_{2n-28}O$ совпадает с найденной нами теоретически усредненной структурой $C_{22}H_{16}O$ угля с $R_0=0,9$, характеризу-

Материальный баланс процесса искусственной углефикации

Приход			Расход				
Вещество	а.е.м.	мас.%	Вещество	а.е.м.	мас.%	мас.%	по [11]
$C_{27}H_{28}O_8$	479,000	96,1693	$C_{22}H_{16}O$	297,000	59,6290		
I	19,080	3,8307	II	9,244	1,8559	2,57	1,036
			H_2O	18,000	3,6139	9,38	3,787
			CO_2	132,000	26,5018	68,81	27,779
			CH_4	32,000	6,4247	16,68	6,734
			III	9,836	1,9747	2,57	1,036
Всего:	498,080	100,0000	Всего:	498,080	100,0000	100,00	40,372

ющимся одинаковым массовым содержанием водорода и кислорода. Существенно, что молекулярная масса этого соединения составляет 305 а.е.м., что лежит практически в середине интервала молекулярных масс веществ, составляющих основную часть “молекулярной фазы” (“гостя”) ОМУ.

В дополнение отметим, что оценки содержания “молекулярной фазы” в углях согласуются с выходом газообразных и жидкоподвижных продуктов пиролиза в центробежном поле, а данные по содержанию ароматических и алифатических углеводородов – с их соотношением по результатам ИК-спектроскопии исходных углей и жидкоподвижных продуктов [9].

Обозначив выражения с дробным числом атомов в квадратных скобках (16), соответственно, I, II и III, составили материальный баланс искусственной углефикации за период t_0-t_1 , приведенный в табл. 2.

В табл. 2¹ в предпоследнем столбце расходной части помещен состав продуктов конверсии бурого угля, образующихся согласно (16) при его углефикации в виде воды и газов. Сопоставление этих значений с результатами из [11], касающихся углей Донецкого бассейна, показывает их согласованность несмотря на различия примененных методов исследования и исходных данных [1].

Заключение

Из полученных результатов следует, что:

– искусственная углефикация может рассматриваться как экспериментальная модель естественного метаморфизма²;

– природное твердое топливо состоит из множества небольших разнообразных “молекулярных” структур (усредненными моделями которых являются соединения (14) и (15)), определяющих химический потенциал твердых топлив, который последовательно убывает с рос-

том глубины углефикации (метаморфизма);

– на оси естественного метаморфизма коксующиеся угли сосредоточены в узкой области около точки, в которой достигается отношение $H/O=16$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vadim Barsky, Gennady Vlasov, Andriy Rudnitsky. Composition and Structure of Coal Organic Mass. Analytion Review // Chemistry and Chemical Tehnology. – 2009. – Vol.3. – № 4. – P.315-319.
2. Радченко О.А., Рогозина Е.А. О соотношениях в изменении функциональных групп и летучих продуктов углефикации гумусовых углей // Химия твердого топлива. – 1975. – № 3. – С.3-14.
3. Ивахненко А.Г., Зайченко Ю.П., Димитров В.Д. Принятие решений на основе саморегуляции. – М.: Советское радио, 1976. – 280 с.
4. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – Т.5. – 1184 с.
5. Каменева А.И., Аммосова Я.М. Состав и свойства органической массы петрографических компонентов каменных углей Якутии // Научные основы производства кокса. – М.: Metallurgy. – 1967. – С.22-36.
6. Левенштейн М.Л. Закономерности метаморфизма углей Донецкого бассейна // Советская геология. – 1962. – № 2. – С.60-66.
7. Неручев С.Г., Парпарова Г.М. Глубинная зональность метаморфизма углей и органического вещества пород // Геология и геофизика. – 1972. – № 9. – С.28-35.
8. Вейнский В.В., Барский В.Д. Влияние состава пластической массы углей на реакционную способность кокса // Кокс и химия. – 1989. – № 10. – С.14-17.
9. Нестеренко Л.Л., Бирюков Ю.В., Белов К.А. Исследования по разделению угольной пластической массы на жидкоподвижные и твердые продукты и их особенности // Научные основы производства кокса. – М.: Metallurgy, 1967. – С.138-148.

¹ Последний столбец табл. 2 нормирован нами в предположении, что в [11] твердый остаток метаморфизма так же составил 59,629 мас.%

² Что же касается теории нефтеобразования, приведенной в [11], то следует признать, что стехиометрия (17) и данные табл. 2 оставляют для образования нефти как продукта метаморфизма бурого угля только статьи баланса II и III

10. Власов Г.А., Барский В.Д. Метаморфизм и динамика состава твердого топлива // Углехимический журнал. — 2005. — № 1-2. — С.3-10.

11. Успенский В.А. Опыт материального баланса процессов, происходящих при метаморфизме угольных пластов // Изв. АН СССР. — Сер. Геол. — 1954. — № 6. — С.94-101.

12. Гофтман М.В. Прикладная химия твердого топлива. — М.: Metallurgizdat, 1963. — 598 с.

Поступила в редакцию 05.05.2015

ELEMENTS OF THE THEORY OF ORIGIN AND ESTIMATION OF FOSSIL FUEL RESERVES. 1. NATURAL METAMORPHISM AND ARTIFICIAL CARBONIZATION

V.D. Barsky, G.A. Vlasov, A.A. Pivovarov, A.V. Kravchenko
Ukrainian State University of Chemical Technology,
Dnepropetrovsk, Ukraine

In any spatial zone the main factor, which forms variety of chemical composition, structure and properties of coal, is the time from the beginning of «geological history» of maternal plant residues. Furthermore, on any segment of the «geological age» even in relatively close spatial zones the coals of various «chemical age» can be formed because of varying intensity of natural impacts and, first of all, temperature and pressure. Since the latter ones «after all this time» are not actually identifiable, quantitative description of metamorphism was carried out by establishing time-dependent patterns of elemental composition changing at the background of its «random», but causative fluctuations. The report deals with patterns of changing in the course of metamorphism of the elemental composition of solid fuel and mathematical model built for description of the said patterns as a function of carbon content. With the use of experimental data of artificial carbonization it is shown that it represents an experimental model of natural metamorphism. The elemental composition of solid fuel «molecule» has been formulated. Investigation of the dynamics of carbonization changes allowed defining specific points on the axis of metamorphism, and drawing up the material balance of this process showing that coking coals are concentrated on the axis of metamorphism in the narrow region near the point where 16 hydrogen atoms fall on each oxygen atom in solid fuel «molecule».

Keywords: metamorphism; coal; chemical composition; solid fuel; carbonization; model; extraction.

REFERENCES

1. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. Analytical review. *Chemistry and Chemical Technology*, 2009, vol. 3, no. 4, pp. 315-319.
2. Radchenko O.A., Rogozina E.A. O sootnosheniyakh v izmenenii funktsionalnykh grupp i letuchikh produktov uglefikatsii gumusovykh uglei [On correlations in changing of functional groups and volatile products of carbonization of humic Coals]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1975, no. 3, pp. 3-14.
3. Ivakhnenko A.G., Zaichenko Yu.P., Dimitrov V.D., *Prinyatie reshenii na osnove samoregulatsii* [Taking decisions based on self-regulation]. Sovetskoye radio, Moscow, 1976. 280 p. (in Russian).
4. *Brief chemical encyclopedia*. Soviet Encyclopedia, Moscow, 1963, vol. 5. 1184 p. (in Russian).
5. Kameneva A.I., Ammosova Ya.M., *Sostav i svoystva organicheskoi massy petrograficheskikh komponentov kamennykh uglei Yakutii* [Composition and properties of organic mass of petrographic components of mineral coals of Yakutia]. Metallurgiya Publishers, Moscow, 1967. 236 p. (in Russian).
6. Levenstein M.L. Zakonomernosti metamorfizma uglei Donetskogo basseina [Patterns of metamorphism of coals of Donetsk basin]. *Soviet Geology*, 1962, no. 2, pp. 60-66. (in Russian).
7. Neruchev S.G., Parparova G.M. Glubinnaya zonalnost' metamorfizma uglei i organicheskogo veshchestva porod [Deep zonality of a metamorphism of coals and organic substance of breeds]. *Geology and Geophysics*, 1972, no. 9, pp. 28-35. (in Russian).
8. Veyskiy V.V., Barskiy V.D. Effect of plastic mass of coals on coke reactive capacity. *Coke and Chemistry*, 1989, no. 10, pp. 14-17.
9. Nesterenko L.L., Biryukov Yu.V., Belov K.A., *Issledovaniya po razdeleniyu ugolnoi plasticheskoi massy na zhidkopodvizhnye i tverdye produkty i ikh osobennosti* [Studies on separation of coal plastic mass into fluid and solid products and their peculiarities]. Metallurgiya Publishers, Moscow, 1967. 148 p. (in Russian).
10. Vlasov G.A., Barskiy V.D. Metamorfizm i dinamika sostava tverdogo topliva [Metamorphism and dynamics of composition of solid fuels]. *Uglekhimicheskii Zhurnal*, 2005, no. 1-2, pp. 3-10. (in Russian).
11. Uspenskiy V.A. Opyt material'nogo balansa protsessov, proiskhodiashchikh pri metamorfizme ugol'nykh plastov [Experience of material balance of processes occurring in metamorphism of coal beds]. *Izvestiya Akademii Nauk, Seriya Geologicheskaya*, 1954, no. 6, pp. 94-101. (in Russian).
12. Gofman M.V., *Prikladnaya khimiya tverdogo topliva* [Applied chemistry of solid fuels]. Metallurgizdat, Moscow, 1963. 598 p. (in Russian).