

УДК 662.74:669.162.16

В.Д. Барский, Г.А. Власов, А.А. Пивоваров, А.В. Кравченко

ЭЛЕМЕНТЫ ТЕОРИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ОЦЕНКА ЗАПАСОВ ИСКОПАЕМЫХ ТОПЛИВ. 2. ХИМИЗМ ПРОЦЕССА МЕТАМОРФИЗМА И МИРОВЫЕ ЗАПАСЫ ИСКОПАЕМЫХ ТОПЛИВ

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

С помощью модели динамики метаморфизма теоретически и экспериментально показано наличие “скачков” метаморфической перестройки структуры топлива, а также определен характер изменения соотношения между химическими связями различной природы. На этой основе сформулирована обобщенная концепция, согласно которой динамика межмолекулярных связей в твердом топливе определяется опережающим снижением роли ЭДА-взаимодействий и водородных связей. Возникающий в связи с этим минимум прочности надмолекулярной структуры приходится на стадию коксующихся углей. Предложены модели усредненных “молекул” твердого топлива, характеризующих его химическое строение в периоды обнаруженных “скачков” метаморфизма. Адекватность этих моделей подтверждена стехиометрическими уравнениями протекающих реакций, материальными балансами стадий и согласованностью теплоты сгорания модельных веществ и углей близкого элементного состава. Основные положения разработанной теории о химизме процесса метаморфизма использованы при оценке химического потенциала углей, а также при сравнительной оценке первичных запасов угля, нефти и газа: 87,05 мас.%, 4,92 мас.% и 8,03 мас.%, соответственно, что существенно отличается от ранее опубликованных данных (95% угля и 5% нефти и газа)

Ключевые слова: метаморфизм, уголь, химическое строение, твердое топливо.

Введение

Обобщив результаты анализа современных представлений о химическом строении углей [1] и данные наших исследований [2–3], пришли к следующим положениям, в рамках которых следует конструировать модели молекулярной структуры твердого топлива:

1. Модель должна соответствовать реальному объекту (углю) по абсолютному атомному составу.

2. По возможности учитывать величины ИКС-параметров η_1 , η_2 , и η_3 и, в первую очередь, отношение ароматических и алифатических (С–Н)-связей.

3. В максимальной степени отражать количество и природу функциональных групп и относительно малые размеры ароматического ядра среднестатистической “молекулы” угля. Последнее вытекает из того, что в согласии с первым правилом Габера [4] разложение исходного вещества под действием внешних условий (температуры, давления, физико-химических и каталитических свойств примесей и окружающей среды) идет по пути наименьшей деформации

исходной молекулярной структуры. Поэтому химические структуры индивидуальных соединений, идентифицированных в парогазовых продуктах пиролиза углей и шихт (в прямом коксовом газе и в смолах полукоксования и коксования), рассматриваются нами как возможные фрагменты среднестатистической “молекулы” твердого топлива.

4. Учитывать современные представления об изменении в ходе метаморфизма характера и природы межмолекулярного взаимодействия и их влияние на физико-химические свойства твердого топлива.

5. В условиях противоречия между непрерывностью среднестатистических закономерностей изменения элементного состава топлива и дискретностью молекулярных структур по числу атомов и связей между ними, модель должна описывать, как минимум, все периоды, когда медленные количественные изменения состава топлива приводят к быстрым (“скачкообразным” в терминах геологического времени) изменениям его молекулярной и надмолекулярной структуры.

© В.Д. Барский, Г.А. Власов, А.А. Пивоваров, А.В. Кравченко, 2015

6. Модельные молекулярные структуры твердого остатка (твердого топлива) в совокупности с основными газообразными и жидкими продуктами, образующимися на стадиях метаморфизма между соседними “скачками”, должны удовлетворять требованию строгой (с точностью до целых чисел атомов) стехиометрической эквивалентности.

7. Материальный баланс процесса метаморфизма должен совпадать с суммой материальных балансов упомянутых стадий.

8. В рамках положения классической органической химии о соответствии между строением и теплотами сгорания органических соединений, расчетные значения теплот сгорания модельных структур должны быть адекватны экспериментальным оценкам теплот сгорания углей соответствующих марок.

Экспериментальные данные

Для определения числа атомов элементов в усредненных “молекулах” твердого топлива найден элементный состав углей, соответствующих особым точкам (“скачкам”) метаморфизма.

Для установления структурных особенностей усредненных “молекул” нашли по данным ИК-спектроскопии величины параметров η_1 , η_2 , и η_3 , а также теплоту сгорания углей соответствующих марок, поскольку последняя является одним из важнейших показателей, используемых в органической химии для установления структурных особенностей органических веществ [5, стр. 28; 6, стр. 304; 7, стр. 101].

Все эти данные сведены в табл. 1.

Результаты и обсуждение

Динамика межмолекулярных связей и структурных особенностей

На рис. 1 представлена зависимость между параметрами: α – показателем элементного состава и η_1 – показателем химической структуры вещества угля.

Видно, что ряд метаморфизма по этим параметрам делится на две вполне строгие последовательности:

– первая состоит из углей марок от бурого до газового, включительно, и характеризуется медленным ростом величины параметра η_1 практически во всей положительной области изменения параметра α ;

– вторая, охватывающая угли марок от жирного до тощего включительно, характеризуется исключительно высокой скоростью роста величины параметра η_1 и наблюдается в узкой отрицательной области значений параметра α .

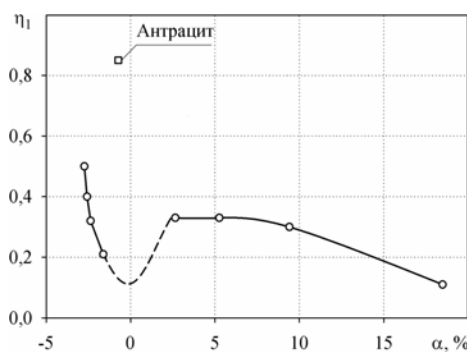


Рис. 1. Связь между параметрами состава (α) и химического строения (η_1) вещества угля

По-видимому, антрациты образуют еще одну ветвь второй последовательности в области значений η_1 , соответствующей возврату параметра α от отрицательных значений к нулю.

Оценивали также связь между параметром α и теплотой сгорания углей.

Как видно из рис. 1, по этому свойству все бурые и каменные угли образуют почти прямую линию с возрастанием в сторону высокометаморфизованных топлив.

Приведенным фактам можно дать следующую интерпретацию. В течение основной части геологического времени изменение элементно-

Таблица 1

Параметры элементного состава, ИК-спектроскопии и теплота сгорания углей

№ п/п	Наименование объекта исследования	ДСТУ 3472-96 Марка	Элементный состав(сухое беззольное состояние), %					α^1 , мас. %	ИК-спектроскопия			Теплота сгорания высшая (по ГОСТ 147-05), Q_s^{daf} , МДж/кг
			C^{daf}	H^{daf}	N^{daf}	O_d^{daf}	S_t^d		η_1	η_2	η_3	
1	Александрийское месторождение	Б	70,3	6,0	0,5	19,0	4,2	18,4	0,11	9,0	1,30	20,23
2	ш. Трудовская	Д	78,6	5,4	1,6	12,8	1,6	9,4	0,30	1,5	0,80	31,94
3	ш. Кураховская	ДГ	81,8	5,9	1,3	10,2	0,8	5,25	0,33	4,0	0,60	32,90
4	Добропольская ЦОФ	Г	83,0	5,5	1,6	7,7	2,2	2,6	0,33	3,0	0,50	34,28
5	Пролетарская ЦОФ	Ж	86,6	5,4	1,6	4,0	2,4	-1,6	0,21	7,3	0,27	35,41
6	Колосниковская ЦОФ	К	88,5	5,0	1,6	2,9	2,0	-2,3	0,32	6,3	0,13	35,75
7	Колосниковская ЦОФ	ОС	89,1	4,9	1,6	2,6	1,8	-2,5	0,40	2,5	0,33	35,62
8	ш. Моспинская	Т	91,5	4,4	1,5	1,9	0,7	-2,7	0,50	2,5	0,26	35,75
9	Комендантская ЦОФ	А	95,4	1,5	0,7	0,8	1,6	-0,7	0,85	1,6	1,35	33,33

Примечание: $^1 - \alpha = \frac{O_d^{daf} - H^{daf}}{C^{daf}} \cdot 100\%$ [3]; $^2 - \eta_1 = D_{3040}/D_{2920}$; $\eta_2 = D_{2920}/D_{1690}$; $\eta_3 = D_{2920}/D_{1600}$ [3].

го состава твердого топлива сопровождалось медленным ростом соотношения количеств ароматических и алифатических структур. Приближение этих количественных изменений к состоянию равенства массовых содержаний кислорода и водорода привело к ослаблению роли гетероатомов (и, в первую очередь, кислорода) в системе сопряжения, она скачкообразно (в терминах геологического времени) разрушилась с образованием дополнительных количеств алифатических фрагментов, имеющих в качестве ядер небольшие ароматические структуры. Появление этих фрагментов, как и появление зародышей кристаллов в перенасыщенном растворе (аналогия, подсказанная концепцией Г.Б. Скрипченко [9,10]), стимулирует ускоренный рост числа ароматических структур за счет циклических неароматических образований и концевых групп. Сопровождающая этот процесс частичная потеря концевых групп в виде газов и паров устраняет пространственные помехи упаковке структурных единиц и одновременно увеличивает степень ароматизации вещества угля, формируя последовательность его марок от Ж до А, включительно.

Модели “молекул” и химизм метаморфизма твердого топлива

Найден массовый элементный состав топлива, характеризующий его в особых точках (в “скачках”) (табл. 2). Соответствующие этим массовым составам числа атомов элементов найдены с помощью кинетических закономерностей, установленных ранее [2,3], при условии, что “скачку” № 3, где $\alpha=0$, соответствует модельная молекулярная структура минимального размера, содержащая один атом кислорода и 16 атомов водорода (табл. 3).

Таблица 2
Элементный состав твердого топлива в особых точках метаморфизма (мас.%)

№ “скачка”	C ^{daf}	H ^{daf}	O ^{daf}	N ^{daf}	S ^{daf}
0	65,591	5,299	26,330	1,943	0,837
I	74,725	5,539	17,051	1,618	1,068
II	80,963	5,297	10,617	1,809	1,315
III	86,590	5,240	5,240	1,620	1,310
IV	92,836	3,559	1,262	1,222	1,122
V	95,998	1,562	0,093	1,188	1,160

В табл. 2 и 3 начальная стадия (“0”) соответствует углю бурому землистому.

Эти данные позволяют записать следующие формулы для усредненных “молекулярных” структур твердого топлива разной степени метаморфизма:

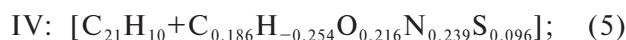
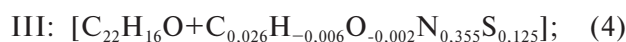
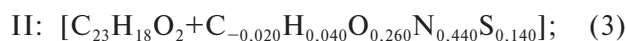
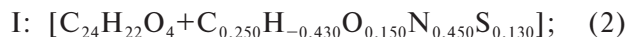
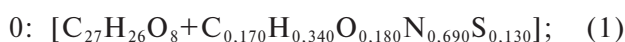


Таблица 3
Числа атомов элементов в “молекуле” топлива на разных стадиях метаморфизма

№ “скачка”	N _C	N _H	N _O	N _N	N _S
0	27,170	26,340	8,180	0,690	0,130
I	24,250	21,570	4,150	0,450	0,130
II	22,980	18,040	2,260	0,440	0,140
III	22,026	15,994	0,998	0,355	0,125
IV	21,186	9,746	0,216	0,239	0,096
V	20,747	4,052	0,015	0,220	0,094

При рассмотрении динамики содержания азота и серы в твердом топливе полагаем, что эти элементы входят во все основные макросоставляющие исходного растительного материала: в целлюлозу, белки, алкалоиды, воски и смолы, лигнин.

Целлюлоза, состоящая наполовину из кислорода, разлагается на карбоновые кислоты, диоксид углерода, воду и метан слишком быстро, чтобы считаться основным предшественником угля.

Белки также полностью разлагаются бактериями (до аминокислот) еще в начальной стадии превращения растительных остатков в торф.

Воски и смолы растений превращаются в битуминозную часть угля. При этом воски представлены эфирами высших спиртов C₆–C₄₀ парафинового ряда и карбоновых кислот, а смолы в основном изопреноидами: моно-, ди-, три- и сесквитерпенами, стеринами и стильбенами, имеющими многокольчатую конденсированную алициклическую структуру [11].

Лигнин, построенный главным образом из остатков замещенных фенолоспиртов, через стадию отщепления карбоновых кислот (гумификацию) образует гуминовые кислоты. За счет гидроксильных и карбоксильных групп лигнин склонен к реакциям конденсации с кислотами и спиртами жирного ряда, образуя разветвленные структуры с одним, двумя или тремя ароматическими ядрами в центре, а после отщепления метоксильных групп и воды образует нерастворимый в щелочи гумин – исходное вещество для дальнейшей карбонизации [12].

Сера, входящая только в две из двадцати одной аминокислоты (цистеин и цистин), по-

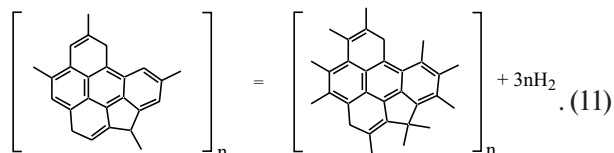
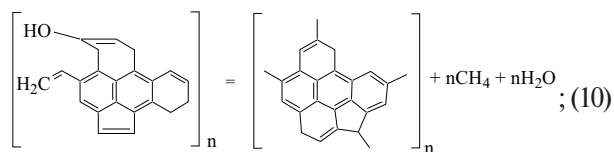
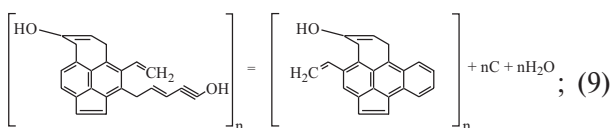
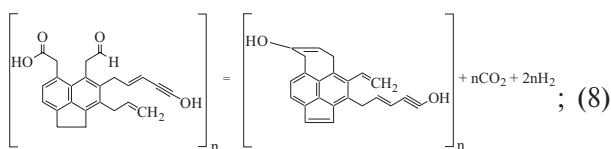
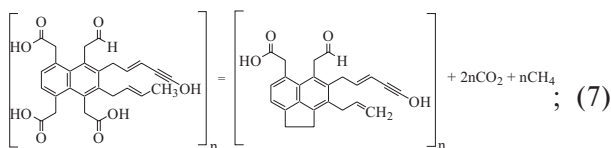
видимому, остается в угле в составе устойчивых пяти- и шестичленных гетероциклических соединений ароматической природы.

Азот растительных тканей представлен аминогруппами белков и гетероциклическими соединениями хинолинового, пиримидинового, пуринового, пиразолового, имидазолового, индилового и пиридинового рядов в составе хлорофилла, витаминов и алкалоидов. Аминогруппы окисляются до элементарного азота бактериями, а азот гетероциклических соединений, устойчивых к окислению, по-видимому, переходит в уголь [13].

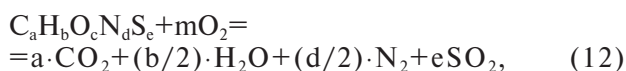
Таким образом, можно считать, что основное количество азота и серы потеряно исходным растительным материалом на начальных стадиях разложения в добуруугольный период. В результате к “началу” метаморфизма в твердом остатке установилось относительно малое содержание этих элементов, включенных в наиболее прочные химические структуры в виде гетероатомов. Это подтверждается еще и тем, что содержание азота и серы мало изменяется в течение всего периода метаморфизма: в случае 0 один атом серы содержит одна из 7,69 “молекул”, а в случае V – одна из 10,63 “молекул”.

В связи с изложенным в дальнейшем в понятие модельной среднестатистической молекулярной структуры включили только те “молекулы”, которые не содержали азота и серы.

В рамках приведенных выше допущений построены модельные “молекулярные” структуры и стехиометрические уравнения, описывающие превращения твердого топлива на стадиях, характерных обнаруженными нами особенностями кинетических кривых метаморфизма:



Сгорание топлива, как органического вещества с общей формулой $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{S}_e$, описали следующим стехиометрическим уравнением:



$$\text{где } m = \frac{1}{2} \left(2a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2} + 2e - c \right). \quad (13)$$

Здесь использована аналогия с окислением аммиака, при котором из трех возможных реакций термодинамически предпочтительной является только одна, идущая без применения катализатора с образованием элементарного азота [14,15]. В тоже время, даже при условии полного сгорания элементов, следует предполагать образование SO_2 , а не SO_3 , т.к. скорость взаимодействия сернистого ангидрида с кислородом без применения катализатора или “передатчика” кислорода пренебрежимо мала.

Теплоты образования веществ (энтальпии), входящих в (12), взятые из [14] и [16] и рассчитанные по программе Chem3D, представлены в табл. 4.

В соответствие с (12) и табл. 4 величину теплоты сгорания модельных молекулярных структур представили уравнениями (в МДж/кг):

$$Q_{H_j}^{\text{daf}} = \frac{1}{M_j} \cdot \left(393,70 \cdot N_{C_j} + \frac{1}{2} \cdot 241,94 \cdot N_{H_j} + \right. \\ \left. + 297,10 \cdot N_{S_j} + \Delta H_{298} \right); \quad (14)$$

$$Q_{B_j}^{\text{daf}} = \frac{1}{M_j} \cdot \left(393,70 \cdot N_{C_j} + \frac{1}{2} \cdot 286,02 \cdot N_{H_j} + \right. \\ \left. + 297,10 \cdot N_{S_j} + \Delta H_{298} \right). \quad (15)$$

В этих уравнениях:
– Q_{H_j} и Q_{B_j} – низшая и высшая теплоты сгорания j-того исходного соединения;

Элементы теории происхождения и оценка запасов ископаемых топлив.
 2. Химизм процесса метаморфизма и мировые запасы ископаемых топлив

– знаки расставлены так, чтобы теплота сгорания была равна изменению энтальпии реакции (12), взятому с обратным знаком;

– M_j и ΔH_{298_j} – молекулярная масса и теплота образования j -того сжигаемого соединения;

– числа атомов N_{C_j} , N_{H_j} и N_{S_j} взяли из табл. 3.

Таблица 4
 Теплоты образования веществ ΔH_{298_j} в кДж/моль

Вещество	Фаза	
	Парогазовая	Жидкая
CO ₂	-393,70	
H ₂ O	-241,94	-286,02
N ₂	0	0
O ₂	0	0
SO ₂	-297,10	
0	-967,00	
I	-213,00	
II	480,00	
III	321,00	

Результаты расчетов приведены в табл. 5 и на рис. 2 линиями 5 и 6, которые практически параллельны линии 1, описывающей характер изменения экспериментальных значений теплот сгорания углей разной степени метаморфизма.

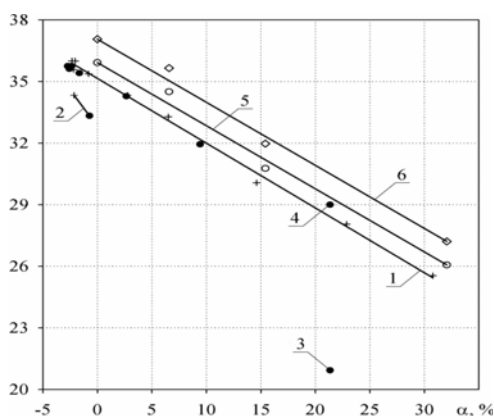


Рис. 2. Изменение теплоты сгорания угля в зависимости от величины параметра α : ● – данные эксперимента из [3, табл. 1]; \square и \circ – данные термодинамического расчета Q_H^{daf} и Q_B^{daf} , соответственно, для модельных структур 0, I, II, III; + – усредненные данные из [8]. 1 – линия бурых и каменных углей; 2 – линия антрацитов; 3 – результат измерения Q_B^{daf} угля бурого матового из [3, табл. 1]; 4 – точка 3 после корректировки (корректировка точки 3 выполнена на основе предположения о слишком высокой влажности и зольности пробы исследованного бурого угля); 5, 6 – линии термодинамических оценок Q_H^{daf} и Q_B^{daf} , соответственно

Этот факт убедительно свидетельствует в

пользу “молекулярных” структур твердого топлива, представленных в (7)–(9), характерных для периодов метаморфизма 0, I, II и III. При этом наблюдаемое систематическое превышение расчетных значений теплот сгорания над экспериментальными можно объяснить завышением расчетных значений теплот образования столь крупных молекулярных фрагментов программой Chem3D. Кроме того, с помощью программы Chem3D не удается рассчитать теплоты образования фрагментов IV и V ((10) и (11)), т. к. для этого нужно было бы взять $n \gg 1$, замкнув тем самым ненасыщенные валентные связи и сделав “молекулы” слишком большими.

Таблица 5
 Теплоты сгорания модельных структур топлива

Вещество	Q_H^{daf}	Q_B^{daf}
0	26,062	27,230
I	30,769	31,989
II	34,501	35,669
III	35,921	37,076

Оценка первичных запасов ископаемых топлив

Представленная в [1–3] и обоснованная в данной работе теория метаморфического формирования состава и строения органической массы угля (ОМУ) нашла практическое применение при оценке химического потенциала углей и поиске путей и методов увеличения выхода парогазовых продуктов при производстве металлургического кокса [17]. Она же показывает недопустимость уничтожения путем сжигания на “двухпродуктовых” коксохимических предприятиях [18–20] ценных невозобновляемых природных ресурсов – химических продуктов пиролиза ОМУ.

Более того, полученные нами результаты позволяют дать сопоставительную оценку запасов твердого, жидкого и газообразного энергетического и химического сырья, образовавшегося в ходе метаморфизма, как естественного процесса обуглероживания твердого топлива.

В связи с тем, что перспективы развития любой отрасли современного производства определяются наличием соответствующего сырья, в специальной литературе широко представлены и обсуждаются оценки природных запасов основных энергоносителей – угля, нефти и газа, являющихся одновременно источниками сырья для всех отраслей химической промышленности [21,22].

Практически во всех случаях авторы приходят к выводу о том, что “запасы невозобновляемых ресурсов катастрофически уменьшаются” [22].

Из данных, приведенных в [2, табл. 2] сле-

дует, что в расчете на сумму масс твердого остатка метаморфизма, статей II и III и метана первичные запасы ОМУ должны составлять 85,33 мас.%, органической массы нефти – 5,48 мас.% и метана природного газа – 9,19 мас.%

Учитывая, что все приводимые в литературе оценки включают в запасы минеральные примеси к углю (~25 мас.%), нефти (~10 мас.%) и сопутствующие метану газы (~7 мас.%) [23], получаем в образовавшихся в ходе метаморфизма запасах: угля 87,05 мас.%, нефти – 4,92 мас.% и природного газа 8,03 мас.%

Таким образом, действительно, “запасов газа значительно больше, чем нефти” [22], однако, соотношение уголь – (нефть+газ), по нашим данным, существенно сдвигается в сторону последних по сравнению с опубликованными ранее, в которых доля первичных запасов угля приближается к 95%, а нефти и газа – к 5%.

Переход к запасам в абсолютных величинах сталкивается с существенными трудностями, поскольку опубликованные оценки мировых запасов и накопленной добычи [24–28] весьма различны и “расхождения в оценках обусловлены, ... различными нормативами, ..., неидентичностью методов прогнозирования и требований, предъявляемых к достоверности запасов в разных странах” [21].

Тем не менее, “по официальным национальным данным общие геологические запасы углей, ..., по состоянию на 1980 г. оцениваются в 14300 млрд. т., ... разведанные запасы углей мира в 3705 млрд. т., ... достоверные в 1367 млрд. т” [21].

Отметим, что данные, опубликованные в последующие годы, согласуются с этими оценками и, в частности, по общегеологическим запасам угля составляют в 11000 млрд. т [26]. Ориентируясь на запасы угля в размере 14300 млрд. т, находим общие первичные геологические запасы: нефти – 808,23 млрд. т и газа 1319,12 млрд. т (или при средней плотности газа 0,78 кг/м³ [23] 1691,2 трлн. м³), что значительно превосходит существующие представления о первичных запасах нефти и газа (диаграмма на рис. 3 в [27]).

Выводы

1. Теоретически и экспериментально показано наличие “скачков” метаморфической перестройки структуры топлива, а также определен характер изменения соотношения между химическими связями различной природы. На этой основе сформулирована обобщенная концепция, согласно которой динамика межмолекулярных связей в твердом топливе определяется опережающим снижением роли ЭДА-взаимодействий и водородных связей. Возникающий в связи с этим минимум прочности надмолеку-

лярной структуры приходится на стадию коксующихся углей.

2. Предложены модели усредненных “молекул” твердого топлива, характеризующих его химическое строение в периоды обнаруженных “скачков” метаморфизма. Адекватность этих моделей подтверждена стехиометрическими уравнениями протекающих реакций, материальными балансами стадий и согласованностью теплот сгорания модельных веществ и углей близкого элементного состава.

3. Основные положения разработанной теории о химизме процесса метаморфизма использованы при оценке химического потенциала углей и поиске путей его реализации в производстве металлургического кокса, а также при сравнительной оценке первичных запасов угля, нефти и газа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Vadim Barsky, Gennady Vlasov, Andriy Rudnitsky. Composition and Structure of Coal Organic Mass. Analytical Review // Chemistry and Chemical Technology. – 2009. – Vol.3. – № 4. – P.315-319.
2. Vadim Barsky, Gennady Vlasov and Andriy Rudnitsky. Composition and Structure of Coal Organic Mass. 2. Kinetic models of metamorphism // Chemistry and Chemical Technology. – 2011. – Vol.5. – № 2. – P.139-145.
3. Vadim Barsky, Gennady Vlasov and Andriy Rudnitsky. Composition and Structure of Coal Organic Mass. 3. Dynamics of coal chemical structure during metamorphism // Chemistry and Chemical Technology. – 2011. – Vol. 5. – № 3. – P.285-290.
4. О кинетике образования парогазовых продуктов при коксовании угольных шихт. 2. Факторы вторичного пиролиза / Г.А. Власов, В.Д. Барский, В.М. Чуишев, А.Г. Рудницкий // Углекимический журнал. – 2003. – № 3-4. – С.55-61.
5. Реутов О.А. Теоретические основы органической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1964. – 700 с.
6. Бродский А.И. Физическая химия. – М.-Л.: Госхимиздат, 1948. – Т.1. – 488 с.
7. Хотинский Е.С. Курс органической химии. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1953. – 706 с.
8. Краткая химическая энциклопедия. – М.: Советская энциклопедия, 1963. – Т.5. – 1184 с.
9. Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Современные представления о химической структуре углей // Химия твердого топлива. – 1986. – № 3. – С.3-14.
10. Скрипченко Г.Б. Межмолекулярная упорядоченность в ископаемых углях // Химия твердого топлива. – 1984. – № 6. – С.18-26.
11. Белькевич П.И., Голованов Н.Г., Демидова Е.Ф. Химия экстракционных смол торфа и бурого угля. – Минск: Наука и техника, 1985. – 275 с.
12. Никитин В.М., Оболенская А.В., Щеголев В.П. Хи-

Элементы теории происхождения и оценка запасов ископаемых топлив.
2. Химизм процесса метаморфизма и мировые запасы ископаемых топлив

мия древесины и целлюлозы. – М.: Лесная промышленность, 1978. – 367 с.

13. Уайтхерст Д.Д., Митчелл Т.О., Фаркаши М. Ожжение угля. – М.: Химия, 1986. – 254 с.

14. Общие основы химической технологии / С. Бретшнайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко, Р. Марцинковский. – Л.: Химия, 1977. – 503 с.

15. Общая химическая технология / Под ред. А.Г. Амелина. – М.: Химия, 1977. – 400 с.

16. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ: Справочник. – Л.: Химия, 1977. – 392 с.

17. Власов Г.А. Научные основы и технология получения химических продуктов термодеструкции угля: Дис...-докт. техн. наук: 05.17.07. – Львов, 2005. – 435 с.

18. Лишио П. Сравнение качества кокса при различных системах коксования // Углекимический журнал. – 2008. – № 1-2. – С.29-39.

19. Ковалев Е.Т., Шульга И.В. Перспективы технологии термохимической переработки углей // Углекимический журнал. – 2010. – № 3-4. – С.58-64.

20. Посохов М.Ю., Стуков М.И., Коханский У. Новая технология коксования "HEAT-RECOVERY" // Кокс и Химия. – 2006. – № 3. – С.23-26.

21. Запасы углей стран мира / Н.Г. Железнова, Ю.Я. Кузнецов, А.К. Матвеев, В.Ф. Череповский. – М.: Недра, 1983. – 167 с.

22. Рахманкулов Д.Л., Николаева С.В., Латыпова Ф.Н. Мировые запасы угля и перспективы его использования // Башкирский химический журнал. – 2009. – Т. 16. – № 2. – С.21-28.

23. Роддатис К.Ф., Полтарецкий А.Н. Справочник по котельным установкам малой производительности. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 488 с.

24. Судо М.М., Казанкова Э.Р. Энергетические ресурсы. Нефть и природный газ. Век уходящий // Россия в окружающем мире: аналитический ежегодник междунар. независимого эколого-политологического ун-та. – 1998. Режим доступа: Available at: <http://www.eco-mnepu.narod.ru/book/1998-6.htm>.

25. Крылов Н.А., Пецоха Ю.А. 13-й мировой нефтяной конгресс // Геология нефти и газа. – 1992. – № 8. Режим доступа: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1992/08/Stat/stat12.html>.

26. Ахметов С.А. Технология глубокой переработки нефти и газа. – Уфа: Гилем, 2002. – 672 с.

27. Высоцкий В.И., Дмитриевский А.Н. Мировые ресурсы нефти и газа и их освоение // Российский химический журн. – 2008. – Т. 52. – № 6. – С.18-24.

28. Статистический обзор мировой экономики. 2010 г. – Режим доступа: <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.

Поступила в редакцию 13.05.2015

ELEMENTS OF THE THEORY OF ORIGIN AND ESTIMATION OF FOSSIL FUEL RESERVES. 2. CHEMISTRY OF THE PROCESS OF METAMORPHISM AND WORLD RESERVES OF FOSSIL FUELS

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

With the use of the model of metamorphism dynamics, the authors theoretically and experimentally show the «leaps» of metamorphic restructuring of fuel, and determine the character of changes in the ratio between chemical bonds of different nature. The report provides, on this basis, generalized concept according to which the dynamics of intermolecular binding in solid fuel is determined by outrunning reduction of the role of EDA-interactions and hydrogen bonds. Minimum strength of supramolecular structure arising in connection with it falls on the stage of coking coals. Models of averaged «molecules» of solid fuel are offered which characterize its chemical composition during the periods of revealed «leaps» of metamorphism. Adequacy of these models is confirmed by stoichiometric equations of reactions behavior, material balances of stages and compatibility of combustion values of model substances and coals of close elemental composition. Basic provisions of the developed theory on chemistry of the process of metamorphism were used in estimation of the chemical potential of coals, as well as during comparative assessment of primary reserves of coal, oil and gas: 87.05%, 4.92% and 8.03% (mass percent), accordingly, which differs significantly from data published earlier (95% of coal and 5% of oil and gas).

Keywords: metamorphism, coal, chemical composition, solid fuel, reactions, coal potential, structure, model, solid residue.

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. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. 2. Kinetic models of metamorphism. *Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 5, no. 2, pp. 139-145.
3. Barsky V., Vlasov G., Rudnitsky A. Composition and structure of coal organic mass. 3. Dynamics of coal chemical structure during metamorphism. *Chemistry and Chemical Technology*, 2011, vol. 5, no. 3, pp. 285-290.
4. Vlasov G.A., Barsky V.D., Chuishchev V.M., Rudnitsky A.G. О кинетике образования парогазовых продуктов при коксовании угля. 2. Факторы вторичного порядка [On kinetics of generation of vapor gas products during coking of coal charge. 2. Factors of secondary pyrolysis]. *Ugleghimicheskii Zhurnal*, 2003, no. 3-4, pp. 55-61. (in Russian).
5. Reutov O.A., *Teoreticheskie osnovy organicheskoi khimii* [Theoretical fundamentals of organic chemistry]. MGU Publishers, Moscow, 1964. 700 p. (in Russian).
6. Brodsky A.I., *Fizicheskaya khimiya* [Physical chemistry]. Goskhimizdat, Moscow, 1948. Vol. 1. 488 p. (in Russian).
7. Khotinsky E.S., *Kurs organicheskoi khimii* [Course of organic chemistry]. KhGU Publishers, Kharkov, 1953. 706 p. (in Russian).
8. *Brief chemical encyclopedia*. Soviet Encyclopedia, Moscow, 1963, vol. 5. 1184 p. (in Russian).
9. Gagarin S.G., Skripchenko G.B. Sovremennye predstavleniya o khimicheskoi strukture uglei [Modern ideas of chemical structure of coals]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1986, no. 3, pp. 3-14. (in Russian).
10. Skripchenko G.B. Mezhmolekularnaya uporyadochennost' v iskopaemykh uglyakh [Intermolecular order in fossil coals]. *Khimiya Tverdogo Topliva*, 1984, no. 6, pp. 18-26. (in Russian).
11. Belkevich P.I., Golovanov N.G., Demidova E.F., *Khimiya ekstraktsionnykh smol torfa i burogo uglya* [Chemistry of extraction resins of turf and brown coal]. Nauka i tekhnika, Minsk, 1985. 275 p. (in Russian).

12. Nikitin V.M., Obolenskaya A.V., Shchegolev V.P., *Khimiya drevesiny i tsellulozy* [Chemistry of wood and cellulose]. Lesnaya promyshlennost', Moscow, 1978. 367 p. (in Russian).
13. Whitehurst D., Mitchell T., Farcasiu M., *Ozhizhenie ugl'ya* [Coal liquefaction]. Khimiya, Moscow, 1986. 254 p. (in Russian).
14. Bretshneider S., Kavetsky V., Leiko Ya., Martsynkovsky R., *Obschie osnovy khimicheskoi tekhnologii* [General framework of chemical technology]. Khimiya, Leningrad, 1977. 503 p. (in Russian).
15. Amelin A.G., *Obschaya khimicheskaya tekhnologiya* [General chemical technology]. Khimiya, Moscow, 1977. 400 p. (in Russian).
16. Ryabin V.A., Ostroumov M.A., Svit T.F., *Termodinamicheskie svoystva veschestv. Spravochnik* [Thermodynamic properties of substances. Reference book]. Khimiya, Leningrad, 1977. 392 p. (in Russian).
17. Vlasov G.A., *Nauchnye osnovy i tekhnologiya polucheniya khimicheskikh produktov termostruksii ugl'a* [Scientific foundation and technology for obtaining chemical products of coal thermal destruction]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Lviv, 2005. 435 p. (in Russian).
18. Lishio P. Sravnenie kachestva koksa pri razlichnykh sistemakh koksovaniya [Comparison of coke quality in various coking systems]. *Uglekhimicheskii Zhurnal*, 2008, no. 1-2, pp. 29-39. (in Russian).
19. Kovalyov E.T., Shulga I.V. Perspektivy tekhnologii termokhimicheskoi pererabotki uglei [Prospects of technology of thermochemical coal treatment]. *Uglekhimicheskii Zhurnal*, 2010, no. 3-4, pp. 58-64. (in Russian).
20. Posokhov M.Yu., Stukov M.I., Kokhansky U. Novaya tekhnologiya koksovaniya "HEAT-RECOVERY" [New coking technology "HEAT-RECOVERY"]. *Coke and Chemistry*, 2006, no. 3, pp. 23-26. (in Russian).
21. Zheleznova N.G., Kuznetsov Yu.Ya., Matveyev A.K., Cherepovsky V.F., *Zapasy uglei stran mira* [Coal reserves in the countries of the world]. Nedra, Moscow, 1983. 167 p. (in Russian).
22. Rakhmankulov D.L., Nikolayeva S.V., Latypova F.N. Mirovye zapasy ugl'ya i perspektivy ego ispolzovaniya [World reserves of coal and prospects for its use]. *Bashkirski Khimicheski Zhurnal*, 2009, vol. 16, no. 2, pp. 21-28. (in Russian).
23. Roddatis K.F., Poltaretsky A.N., *Spravochnik po kotelnym ustanovkam maloi proizvoditelnosti* [Reference book on boiler plants of low productivity]. Energoatomizdat, Moscow, 1989. 488 p. (in Russian).
24. Sudo M.M., Kazankova E.R. Energy resources. Oil and natural gas. Outgoing century. *Russia in surrounding world: analytical yearbook of international independent university of ecology and politology*, 1998. Available at: <http://www.ecomnepu.narod.ru/book/1998-6.htm>.
25. Krylov N.A., Petsyukha Yu.A. 13th World oil congress. *Geology of Oil and Gas*, 1992, no. 8. Available at: <http://geolib.ru/OilGasGeo/1992/08/Stat/stat12.html>.
26. Akhmetov S.A., *Tekhnologiya glubokoi pererabotki nefii i gaza* [Technology of advanced refining of oil and gas]. Gilem, Ufa, 2002. 672 p. (in Russian).
27. Vysotsky V.I., Dmitriyevsky A.N. Mirovye resursy nefii i gaza i ikh osvoenie [World oil and gas resources and their development]. *Rossiiskii Khimicheskii Zhurnal*, 2008, vol. 52, no. 6, pp. 18-24. (in Russian).
25. *Statistical review of world energy 2010*. Available at: <http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>.