

Олександр ЛЮБЧАК, Юрій ХОХА, Володимир ХРАМОВ

Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, Львів,
e-mail: igggk@mail.lviv.ua

ТЕРМОДИНАМІЧНА МОДЕЛЬ БУДОВИ ОРГАНІЧНОЇ РЕЧОВИНИ ВУГІЛЛЯ ЗА ЙОГО ЕЛЕМЕНТНИМ СКЛАДОМ

Складено та вирішено систему рівнянь матеріального та енергетичного балансів для хімічних елементів – складових органічної частини вугілля. Складання балансів ґрунтувалося на формалізмі Джейнса та адитивно-груповому методі Ван Кревелена. Визначено рівноважні концентрації аналітико-функціональних груп атомів, що складають органічну частину вугілля, залежно від температури. Методику можна використовувати для встановлення за елементним складом хімічної будови органічної складової твердих горючих копалин та розсіяної органічної речовини.

Ключові слова: елементний склад, вугілля, органічна речовина, формалізм Джейнса, термодинамічні функції, групи атомів, калорійність, термодинамічна рівновага.

Кількісний елементний аналіз природних органічних сполук здавна є одним з основних та обов'язкових методів встановлення їхньої структури. Дані про елементний склад викопного вугілля застосовують для характеристики його технологічної цінності, походження, ступеня перетворення вихідного рослинного матеріалу, а також для побудови структурних формул речовин, що утворюють органічну складову вугілля. Завдяки масштабним дослідженням різноманітних видів твердих горючих копалин і узагальненню нагромаджених даних вдалося встановити залежності між вмістом у них окремих елементів (С, Н, О, N, S) та особливостями їхньої будови і фізичними властивостями. От щодо т. зв. “усередненої формули вугілля” – у науковців наявні певні розбіжності.

Треба зазначити, що самі елементи не несуть в собі інформації про функціональні групи, які вони утворюють у вугіллі. Дослідники можуть лише припускати наявність тих чи інших атомарних об'єднань, виходячи зі співвідношення елементів та результатів інших фізичних і фізико-хімічних досліджень органічної складової вугілля. Проте саме ці функціональні групи зумовлюють властивості вугілля, у т. ч. хімічну активність, спікливість, виділення летючих та інші параметри, важливі для вугільно-хімічної промисловості та енергетики.

Для геологічної науки відомості про окремі аналітико-функціональні групи органічної частини вугілля є важливими з огляду на потребу встановлення вихідного матеріалу, умов утворення, зміни його властивостей у часі.

Для кожної стадії генези вугілля мають бути характерні певні атомарні групи та їхні співвідношення, які ще й залежать від початкового органічного матеріалу.

Структурні групи, що містять гетероатоми (насамперед, сірку та кисень), є центрами підвищеної реакційної здатності (Бутузова и др., 2008), на яких можуть починатися ланцюгові реакції у вугільній матриці. Встановлення розподілу цих структурних груп може пояснити вибухонебезпечність окремих марок (видів) вугілля (до прикладу, із підвищеним вмістом сірки). Також перерозподіл, що відбувається між функціональними групами при зміні термодинамічних умов (наприклад, нагріванні), зумовлює зміну хімічних властивостей вугільної матриці, що, у свою чергу, відображається на всіх інших параметрах вугілля.

Наявність і відносну кількість цих груп традиційно досліджували хімічними методами (Аронов, Нестеренко, 1960). Так, визначали здатність вугілля приєднувати галогени, змінюватися під дією сильних окислювачів, кислот та лугів і т. п. За результатами таких досліджень доходили висновків про кількість ненасичених зв'язків, ступінь циклізації, метоксильне, гідроксильне число, кислотні властивості тощо.

Значно досконалішими є сучасні методи дослідження вугільної речовини. Насамперед, це ІЧ-спектроскопія, яка фіксує інтенсивність коливання молекулярних груп, у т. ч. органічної природи (Гюльмалиев и др., 2003). Найбільшу кількість даних щодо розподілу атомарних груп органічної складової вугілля отримали саме цим методом. Структуру (у т. ч. пористість) вугілля встановлюють рентгенофазним аналізом. Також застосовують дослідження УФ-спектрів, ЯМР (по ^1H та ^{13}C) та ін.

Утім підготовка зразка до дослідження сучасними методами вносить свої корективи в достовірність одержаних результатів. Достатньо незначного механічного зусилля, що прикладається до вугільної речовини під час розтирання в агатовій ступці, щоб відбувся розрив слабких водневих зв'язків, що призводить до випрямлення базової лінії при проведенні ІЧ-спектроскопії (Балалаев, 2010). Структура спектральної зони при цьому не змінюється, але інтенсивність та форма піків стають іншими. Аналіз літературних джерел вказує, що результати, отримані ІЧ-спектроскопією із застосуванням способів дифузного розсіювання та дифузного відбиття і на ІЧ-Фур'є спектрофотометрах, є достатньо точними, щоб використовувати їх для порівняння з даними, одержаними емпіричними способами.

Мета та методи дослідження. Поставлено завдання визначити перерозподіл елементів, що складають органічну частину вугілля, між можливими комбінаціями структурних одиниць – груп атомів, залежно від температури. Як впливає із формулювання завдання, воно вирішується методами статистичної фізики. Ми приймаємо, що вугілля перебуває в стані термодинамічної рівноваги, що є задовільним припущенням для об'єктів, які існують упродовж геологічних епох у відносно незмінних термобаричних умовах.

Застосовану методику, розроблену К. Шенноном, первісно використовували в теорії інформації для запобігання помилкам при передаванні даних. Пізніше Е. Т. Джейнс висунув припущення, що методи статистичної механіки є частковим випадком загальної методики запобігання помилкам К. Шен-

нона. У результаті з'явилася можливість проводити достовірну оцінку характеристик об'єктів – у нашому випадку органічної частини вугілля, за наявності невизначеностей (Трайбус, 1970).

Саме невизначеність будови вугілля вносить найбільші похибки під час вивчення його термодинамічних характеристик, особливо емпіричними методами. Адже, за сучасними уявленнями, вугілля є нерегулярним тривимірним полімером, який містить аморфні та кристалічні тіла і пронизаний порами та тріщинами різного походження і масштабів, у яких абсорбовані гази та рідини. Дослідження й опис властивостей вугілля традиційно спираються на усереднення великої кількості експериментального матеріалу. Навіть у малому об'ємі вугілля спостерігається не тільки макроскопічна, але й мікроскопічна неоднорідність у дуже широкому діапазоні.

М. Трайбус, спираючись на формалізм Джейнса, вивів усі основні закони термодинаміки. Математичний апарат формалізму Джейнса тотожний аксіоматичним побудовам Дж. Гіббса, проте значно простіший.

У роботі розглянуто групи атомів, що складаються з вуглецю, водню, кисню, азоту і сірки. Аналітично формалізм Джейнса, у застосуванні до моделі органічної складової вугілля, описується такою системою рівнянь:

$$\sum_{i=1}^{44} v_i = 1; \quad \sum_{i=1}^{44} n_{ji} v_i = n_j, j = 1 \dots 5; \quad \sum_{i=1}^{44} \Delta G_i v_i = \Delta G; \quad (1)$$

де v_i – мольна частка i -ї групи атомів; n_{ji} – вміст j -го елемента в i -й групі атомів; n_j – кількість молів j -го елемента у вугіллі; ΔG_i – енергія Гіббса i -ї групи атомів; ΔG – загальна енергія Гіббса одного моля груп атомів. Індекс j послідовно приймає значення від 1 до 5, відповідно до елементів С, Н, О, N, S; індекс i – порядковий номер групи атомів.

За умов збереження маси та енергії (1) максимізуємо функцію ентропії S методом Лагранжа:

$$S = -R \sum_{i=1}^{44} v_i \cdot \ln(v_i). \quad (2)$$

Ми використали адитивно-груповий метод розрахунку енергії Гіббса за Ван Кревеленом (Рид, Шервуд, 1971) для 44 аналітико-функціональних груп, що утворюють гомологічні ряди алканів, алкенів, алкінів, ароматичних структур, гетероциклічних (киснево-, азото- та сірковмісних), карбонільних і карбоксильних груп, ациклічних груп, що містять сірку, азот та кисень, у межах температур 300–600 К (27–327 °С). Вибір саме такого діапазону пов'язаний із поставленою метою – охопити шкалу метаморфізації вугілля до антрациту включно.

Результати досліджень. Чисельними методами вирішено систему рівнянь (1, 2) для зразка вугілля з групи сапропелітів, класу гуміно-сапропеліту, генетичного типу “черемхитовий” Львівсько-Волинського кам'яновугільного басейну, середнього елементного складу: С – 78,85; Н – 6,6; О – 11,82; N – 1,42; S – 1,31 на горючу масу (Кушнірук, Бартошинська, 1971). Результатами є молярні концентрації 44 груп атомів в органічній складовій та її термодинамічні функції (ентропія, ентальпія, енергія Гіббса) для вибраних меж температур з кроком у 50 градусів. Окремо розраховували теплоту згорання 1 кг органічної маси.

Як ми й сподівалися, зі зростанням температури значення енергії Гіббса та ентальпії збільшуються лінійно. Так само майже лінійно збільшується й значення ентропії (2), за винятком ділянки малих температур, де спостерігається незначне відхилення від лінійної функції. Утім це добре узгоджується з теоретичними міркуваннями, адже за температури 0 К зміна ентропії прямує до нуля. Це показує, що модель, описана рівняннями (1, 2), коректно передає основні риси системи, що розглядалася.

Основну увагу ми приділили розподілу досліджуваних структурних одиниць, які можна порівняти з відомими експериментальними даними щодо властивостей вугілля різного ступеня вуглефікації. Так, відомо, що зі збільшенням глибини вуглефікації зменшується довжина алканових ланцюгів та збільшується відносний вміст ароматичних структур.

На рис. 1 та 2 наведено результати, які відображають сумарний вміст структурних одиниць, що складають алканові й ароматичні структури відповідно (перераховані на 1 моль вуглецю), залежно від температури. Розраховані дані вказують, що зі збільшенням рівноважної температури, відповідно до відомих експериментальних даних, сумарний відносний вміст структур, що утворюють алкани (четвертинний, третинний, вторинний вуглеці та метильний радикал), знижується, що можна інтерпретувати як зменшення середньої довжини алканового ланцюга в структурі вугілля. Аналогічно були отримані результати для ароматичних адитивних складових (три групи), які так само добре корелюються з експериментом.

Цікавими є дані, відображені на рис. 3. Ми вираховували вміст (на 1 моль груп атомів) п'яти сірковмісних груп: циклічної сірки (спряженої), сульфідної, тіолової, сульфоксидної та сульфонової (таблиця).

Серед сірковмісних груп, вагомо представлених у вугіллі (тіоли, сульфідни та циклічні), зі зростанням температури найшвидше змінюється вміст циклічної сірки – зростає на 2 порядки (у 100 разів) при зміні температури удвічі, тобто експоненційно, натомість вміст сульфідної групи збільшується лише на порядок. Концентрації сульфонової та сульфоксидної груп настільки малі, що для спрощення сприйняття їх можна вважати нульовими, а для подальших розрахунків – виключити з моделі.

Вміст сірковмісних груп у досліджуваному зразку вугілля залежно від температури

| Група | Температура T , К | | | | | | |
|----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| | 300 | 350 | 400 | 450 | 500 | 550 | 600 |
| -SH (тіол) | $6,21 \cdot 10^{-3}$ | $6,16 \cdot 10^{-3}$ | $6,13 \cdot 10^{-3}$ | $6,13 \cdot 10^{-3}$ | $6,09 \cdot 10^{-3}$ | $6,07 \cdot 10^{-3}$ | $6,04 \cdot 10^{-3}$ |
| -S- (сульфід) | $1,18 \cdot 10^{-6}$ | $2,16 \cdot 10^{-6}$ | $3,4 \cdot 10^{-6}$ | $4,83 \cdot 10^{-6}$ | $6,38 \cdot 10^{-6}$ | $8,01 \cdot 10^{-6}$ | $9,66 \cdot 10^{-6}$ |
| -S- (циклічна) | $2,23 \cdot 10^{-6}$ | $7,17 \cdot 10^{-6}$ | $1,72 \cdot 10^{-5}$ | $3,4 \cdot 10^{-5}$ | $5,84 \cdot 10^{-5}$ | $9,09 \cdot 10^{-5}$ | $1,31 \cdot 10^{-4}$ |
| =SO (сульфон) | $2,47 \cdot 10^{-25}$ | $8,19 \cdot 10^{-23}$ | $6,37 \cdot 10^{-21}$ | $1,88 \cdot 10^{-19}$ | $2,85 \cdot 10^{-18}$ | $2,64 \cdot 10^{-17}$ | $1,7 \cdot 10^{-16}$ |
| =SO ₂ (сульфоксид) | $6,67 \cdot 10^{-26}$ | $8,84 \cdot 10^{-24}$ | $3,46 \cdot 10^{-22}$ | $6,02 \cdot 10^{-21}$ | $6,02 \cdot 10^{-20}$ | $3,98 \cdot 10^{-19}$ | $1,95 \cdot 10^{-18}$ |

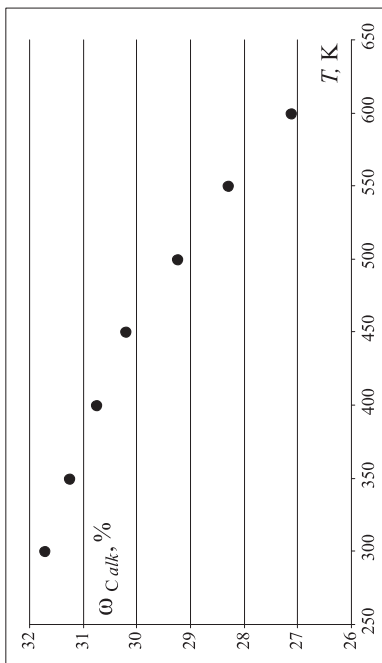


Рис. 1. Залежність відносного вмісту груп атомів гомологічного ряду алканів від температури

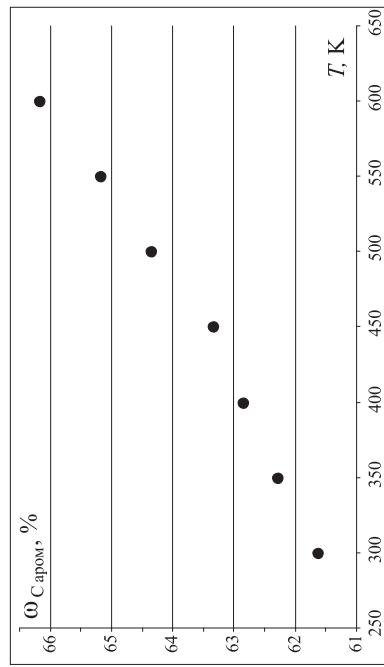


Рис. 2. Залежність відносного вмісту груп атомів ароматичного ряду від температури

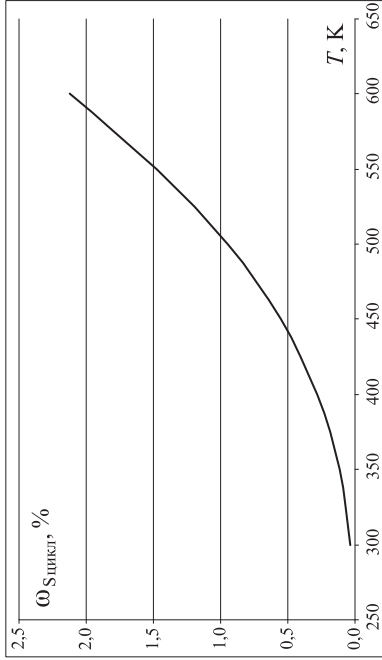


Рис. 3. Зміна відносного вмісту сірки як гетероатома в циклах залежно від температури

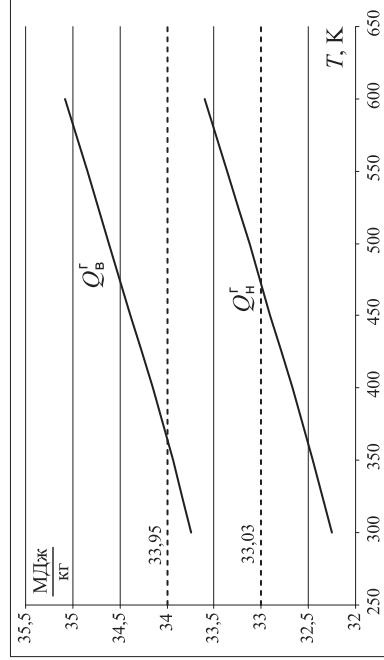


Рис. 4. Зміна значень теплоти згорання кілограма речовини залежно від температури

Отримані результати добре ілюструють відомий факт, що окисаційне знесірчування вугілля відбувається важко, із великими втратами вуглецю. Адже замість того, щоб утворювати тіолові групи, які легко “відриваються” під час високотемпературного оброблення, сірка вбудовується в циклічні сполуки, заміщуючи вуглець, а також утворює сульфідні містки.

На рис. 4. наведено теплоту згорання кілограма горючої маси із розрахованим для визначеної рівноважної температури розподілом груп атомів. Цей показник дуже важливий для обґрунтування адекватності моделі, а відповідно, і точності методу. Його значення розраховано виключно з термодинамічних функцій, для визначення яких ми використали мінімум вхідних даних – температуру та елементний склад органічної частини вугілля. На рис. 4 штриховими лініями показано експериментально отримані межі калорійності для зразка вугілля “черемхівий” Львівсько-Волинського кам’яновугільного басейну, середній елементний склад якого вибрали як вхідні дані для розрахунку (для калорійності індекс “в” позначає вищу теплоту згорання, “н” – нижчу).

Обрана модель відтворює принцип Ле-Шательє, коли зі збільшенням температури відбувається такий перерозподіл груп, що ентальпія та теплота згорання збільшуються, а одержані значення для вищої та нижчої теплоти згорання добре корелюються з експериментом.

Висновки:

1. Модель, що базується на формалізмі Джейнса, виходячи з мінімальної інформації про стан вугілля (елементний склад та температура в рівновазі), дає низку термодинамічних функцій, які коректно описують склад його органічної частини на рівні груп атомів.

2. Теоретично встановлений характер перерозподілу груп атомів збігається з відомими експериментальними даними та відповідає сучасним уявленням про зміну властивостей вугілля під час вуглефікації.

Напрями подальших досліджень:

1. Модель може бути розширена уведенням у рівняння (1) додаткових умов для одержання докладних відомостей про вугілля (наприклад, відбивна здатність, електрична провідність, механічні властивості, газовміст та газогенерація тощо).

2. Пропонується розглянути модель твердої речовини в рівновазі з газом, що дасть інформацію про газоутворення розсіяної органічної речовини та вугілля або сланцю.

Аронов С. Г., Нестеренко Л. Л. Химия твердых горючих ископаемых. – Харьков : Изд-во Харк. гос. ун-та, 1960. – 371 с.

Балалаев А. К. Методические вопросы ИК-Фурье спектроскопии угольного вещества в состоянии близком к природному // Геотехн. механика : межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск : ИГТМ НАНУ, 2010. – Вып. 88. – С. 198–207.

Бутузова Л. Ф., Турбанина О. Н., Маковский Р. В. Изучение молекулярной и надмолекулярной структуры сернистых углей // Вісн. Донец. нац. ун-ту. Сер. А. Природн. науки. – 2008. – Вип. 2. – С. 251–256.

Гольмашев А. М., Головин Г. С., Гладун Т. Г. Теоретические основы химии угля. – М. : Изд-во Моск. горн. ун-та, 2003. – 556 с.

Кушнірук В. О., Бартошинська Є. С. Сапропеліти Львівсько-Волинського басейну. – К. : Наук. думка, 1971. – 107 с.

Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. – Л. : Химия, 1971. – 704 с.
Трайбус М. Термостатика и термодинамика. – М. : Энергия, 1970. – 504 с.

Стаття надійшла
20.03.13

Oleksandr LYUBCHAK, Yuriy KHOKHA, Volodymyr KHRAMOV

THERMODYNAMIC MODEL OF A STRUCTURE OF ORGANIC MATTER OF COAL BASED ON ITS ELEMENT COMPOSITION

The element analysis of natural organic compounds is used for establishment of their technological value, their origin, a degree of transformation and for derivation of structural formulas for a long time. For geology knowledge of separate functional groups of an organic part of coal gives the chance to position a starting material, conditions of formation and modification of properties in time.

Structural groups which contain heteroatoms are centres of the increased reactivity in which chain reactions in a coal matrix can begin. The establishment of allocation of these structural groups can explain explosion hazard of separate sort of coal. Also redistribution of atoms between functional groups which happens at a change of thermodynamic conditions, changes chemical properties of a coal matrix.

We set a problem to calculate redistribution of elements which compose the organic part of coal, between combinations of functional groups, depending on temperature. The task was solved by statistical physics methods. We accept that coal is in a thermodynamic equilibrium state.

For calculations the procedure developed by C. E. Shannon in modification of E. T. Jaynes is used. The mathematical apparatus of a Jaynes formalism is identical to postulates of Gibbs, however it is much easier. The Jaynes formalism allows us to make a reliable estimate of matters in the presence of indeterminacies.

In paper, groups of atoms which consist of carbon, hydrogen, oxygen, sulphur and nitrogen are considered. For calculation of energy of Gibbs the additive method of Van Krevelen for 44 radicals was used. Calculation was made in temperature range 300–600 K. A solution was received by numerical methods.

Predictably, with growth of temperature the values of Gibbs energy and enthalpy are incremented linearly. Similarly, linearly entropy, except a band of small temperatures where the deviation from linear relation is observed. However, it will well agree with theoretical reasons as at 0 K an entropy modification to aspire to zero.

With growth of temperature abundance of structures which organize alkanes, decreases that it is possible to interpret as reduction of chain length of saturated hydrocarbons in coal structure. For aromatic additive components outcomes which will well agree with experimental data also have been received.

Among sulphur-containing groups with temperature growth the rapid growth of content of cyclical sulphur is observed – a hundred times. The sulphide sulphur content increases only twice.

Conclusions:

1. The model of coal created on the basis of a Jaynes formalism, proceeding from the minimal information as to substance yields a series of thermodynamic functions which describe coal organic matter.

2. Character of allocation of atoms groups in coal organic matter will well agree with known experimental data and answers the up-to-date representations about modification of properties of coal during coalification.