

УДК 552.574.08:547.021

ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА КАМЕННОГО УГЛЯ

Балалаев А. К., Бурчак А. В.
(ИГТМ НАНУ, г. Днепрпетровск, Украина)

Обчислені і статистично оцінені емпіричні закономірності зміни молекулярних параметрів ІЧ-Фур'є спектру вугільної речовини під впливом ступеня метаморфізму, розміру часток порошку кам'яного вугілля і наслідків механічного тиску.

Empirical regularities of change of molecular parameters of the FTIR spectrum of coal matter under influencing of degree of metamorphism, fineness of particles of coal powder and consequences of mechanical pressure are calculated and statistically appraised.

Свойства вещества формируются на молекулярном уровне, а передаются через надмолекулярную организацию. Поэтому изучение тенденций развития строения органического вещества каменных углей на наноуровне, условий и причин, проходящих в нем преобразований, остается весьма актуальным. При отсутствии общепринятой теории происхождения шахтного метана, гипотеза о генерации низкомолекулярных углеводородов ископаемой органикой в результате трансформаций молекулярной структуры в процессе метаморфизма делает эту научную проблему еще более значимой. Понимание тенденций развития молекулярной структуры и факторов, определяющих кинетику преобразований, позволит приблизиться к решению экономических, социологических и экологических проблем Украины.

Постановка проблемы. Изменения в ископаемой органике в процессе углефикации закономерны и эквивифинальны. В процессе метаморфизма в определенных термодинамических усло-

виях в органічному речовині знижується вміст водню і інших гетероатомів. Твердий залишок при цьому збагачується вуглеродом, структурізується, намагаючись, в межах, до графітоподібної ґратки [1].

Основними факторами, що призводять до структурних трансформацій в будові речовини і виділенню низкомолекулярних вуглеводородів, є тиск і температура, яким підлягало речовина в процесі геологічного розвитку басейну. При цьому на ступінь перетворення вугільної речовини і характер структурних трансформацій суттєвий вплив має петрографічний склад вичислюваної органіки, точніше особливості молекулярної будови і елементного складу мацералів, вміст яких в вуглі нестабільний.

Задачею експериментальних досліджень, результати яких представлені в цій роботі – визначити тенденцію розвитку структурних трансформацій активізованих механічним тиском, показати, що закономірне розвиток вугільної речовини призводить до ароматизації з паралельною деструкцією алифатическої частини в формі низкомолекулярних сполучень.

Ціль роботи – дослідження тенденцій зміни молекулярної будови вугільної речовини, визначені методом ІК-Фур'є спектроскопії і виявлення тенденцій розвитку молекулярної будови вугілля в ряду метаморфізму з урахуванням впливу механічного впливу і петрографічного складу.

Об'єкти і методи досліджень. Одним з шляхів пізнання природи і процесів формування вугілля, відрізняються складністю і великим різноманітністю складу, є статистичний аналіз масових експериментальних даних, на основі якого будуються емпіричні узагальнення, що дозволяють створювати окремі частинні теорії.

Само по собі поняття молекулярної будови будь-якої речовини і в особливості створеної природою вугілля надзвичайно складно і багатогранно. Організація молекул не може бути повністю визначена з допомогою декількох критеріїв. Однак для кожного речовини існують інформативні ознаки, що характеризують зовнішні прояви властивостей молекулярної системи в цілому. Для вугілля, до таких параметрів можна віднести

ароматичность и перераспределение водорода в алифатической цепочке, вычисляемые по ИК-спектрам вещества [1, 2]. Кроме этого введен дополнительный признак – сдвиг частоты валентных колебаний водорода [3], характеризующий изменение силы ковалентной СН связи алифатической составляющей молекулярного ансамбля угольного вещества до и после воздействия механическим давлением.

В данной работе оцениваются тенденции изменения указанных структурных параметров от воздействия нескольких внешних факторов: степени метаморфизма, размера фракции и последствия механического давления.

В качестве объектов исследований использовались каменные угли Донбасса всех марок метаморфизма.

Метаморфизм угля или углефикация представляет собой процесс, ход которого зависит от совокупного действия нескольких факторов. Размер фракции угольного порошка является индикатором различного содержания мацералов [4] и, следовательно, может рассматриваться как фактор, влияющий на процесс углефикации вещества. Механическое давление – это важный фактор, присутствующий в горном массиве, но в связи с отсутствием возможности измерения ИК-спектров непосредственно в напряженном состоянии, в данной работе изучаются остаточные изменения в молекулярной структуре угольного вещества после снятия механического давления.

Ранее полученный массив данных по предварительно запланированному эксперименту [5] позволяет построить нелинейные эмпирические модели 2-го порядка для двух независимых переменных методом наименьших квадратов [6, 7]. Для вычисления функции поверхности отклика качественному признаку степени метаморфизма, в первом приближении, принят соответствующий количественный аналог с линейной шкалой от 1 до 7.

С помощью факторного анализа [8] показано, что метаморфизм является самым сильным фактором, влияющим на изменение параметров молекулярной структуры каменного угля. Механическое давление и размер фракции угольного порошка являются значительно более слабыми ортогональными компонентами

факторного пространства. Однакo оcтаеся не вьяcненним во-прос хараkтера вьявленних зависимостей и их доcтоверности.

Результаты и их обсуждение.

При аппроксимации моделей ароматичности и перераспределения водорода использовался совокупный объем выборки экспериментальных данных с механическим давлением и без такового. Для построения поверхности отклика частотного сдвига применялись только данные, полученные с образцов после пресования.

Поверхность отклика ароматичности (рис. 1) отражает тенденцию нелинейного увеличения двойных связей и сопряженных молекулярных структур с ростом степени углефикации.

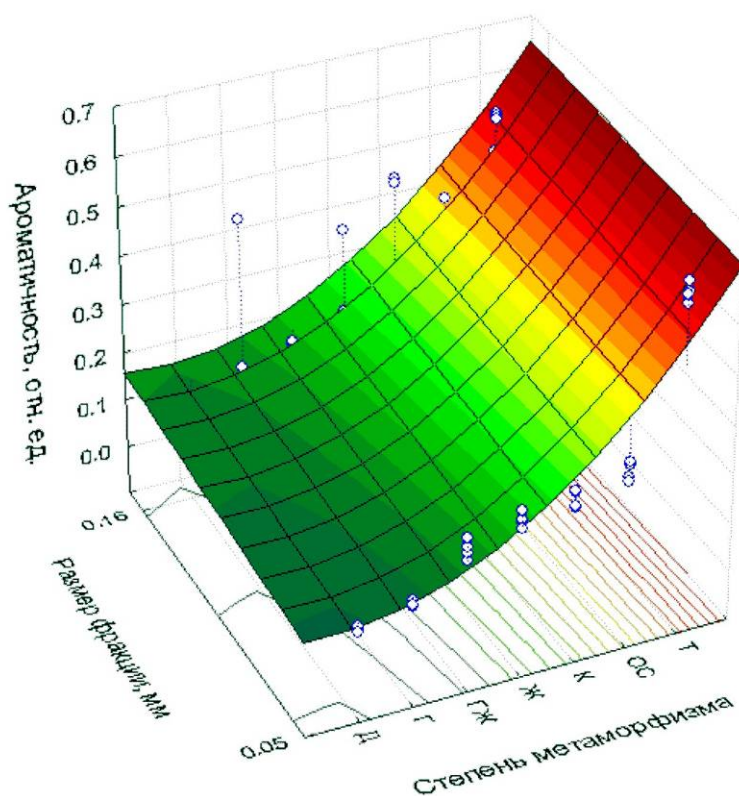


Рис. 1. Аппроксимированная поверхность отклика ароматичности на размер фракции и степень метаморфизма

Доcтоверность линейного и квадратичного тренда подтверждается соответствующей диаграммой Парето (рис. 2). Тенденцию роста ароматичности с увеличением размера фракции зерен

принимаем не достоверной т. к. оценка соответствующего линейного эффекта находится на пределе заданного уровня значимости $p = 0,05$.

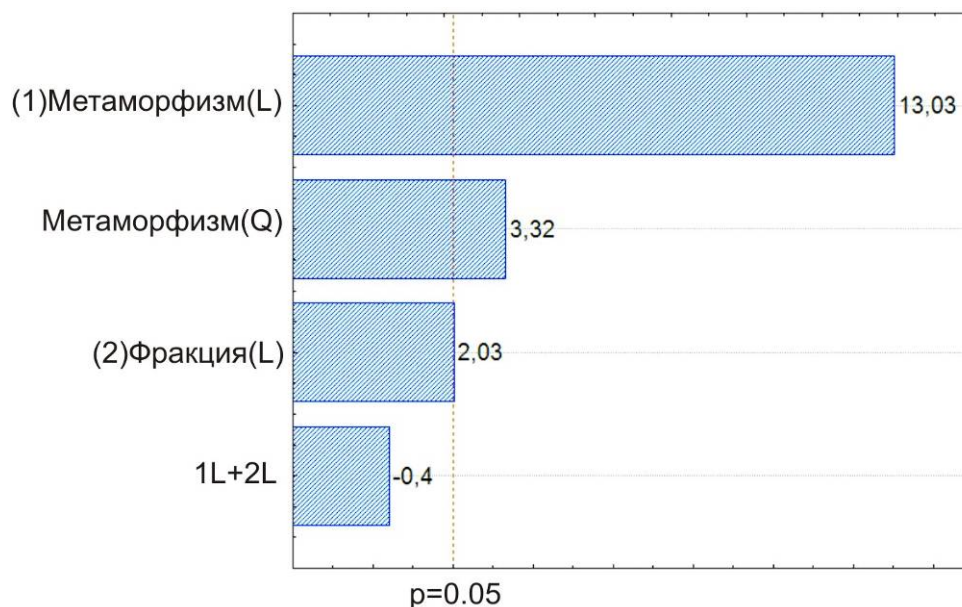


Рис. 2. Диаграмма Парето оценки линейных (L) и квадратичных (Q) эффектов влияния степени метаморфизма и размера фракции на ароматичность

Эмпирическая модель коэффициента перераспределения водорода (рис. 3) имеет явно выраженную нелинейную тенденцию зависимости от степени метаморфизма с определенным минимумом на коксовой стадии углефикации. Эту экстремальную точку можно интерпретировать как повышенную устойчивость алифатических цепочек углей марки «К» к внешним воздействиям. В тоже время угли на ранних стадиях метаморфизма обладают тенденцией к облегченной миграции водорода.

Способность к перераспределению водорода достоверно увеличивается (рис. 4) при увеличении размера фракции частичек угольного порошка. С одной стороны, это показывает, что событие перераспределения водорода по алифатическим связям в различных угольных мацералах не равновероятно. С другой стороны, очевидно, процесс дробления угля достоверно влияет на структуру алифатической периферии угольных макромолекул, что проявляется в свойствах фракционного состава.

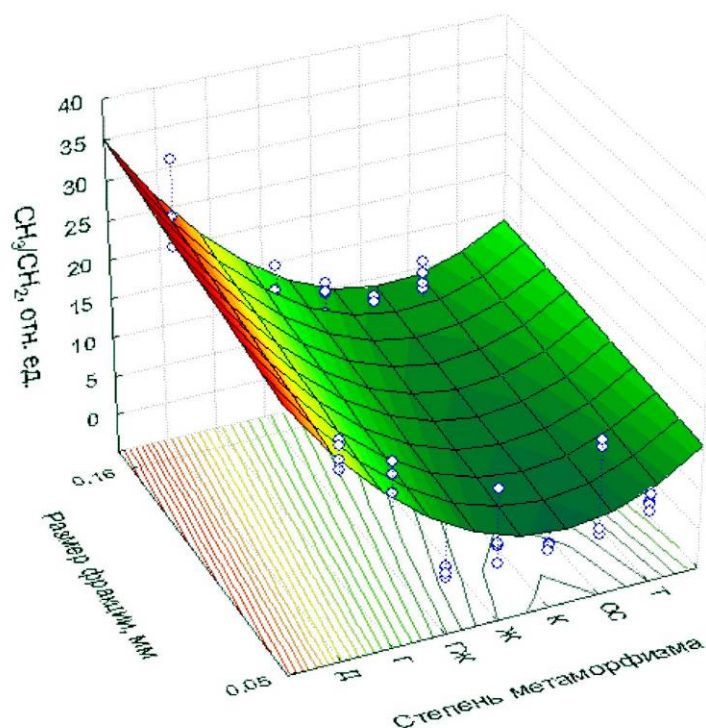


Рис. 3. Аппроксимированная поверхность отклика перераспределения водорода на размер фракции и степень метаморфизма

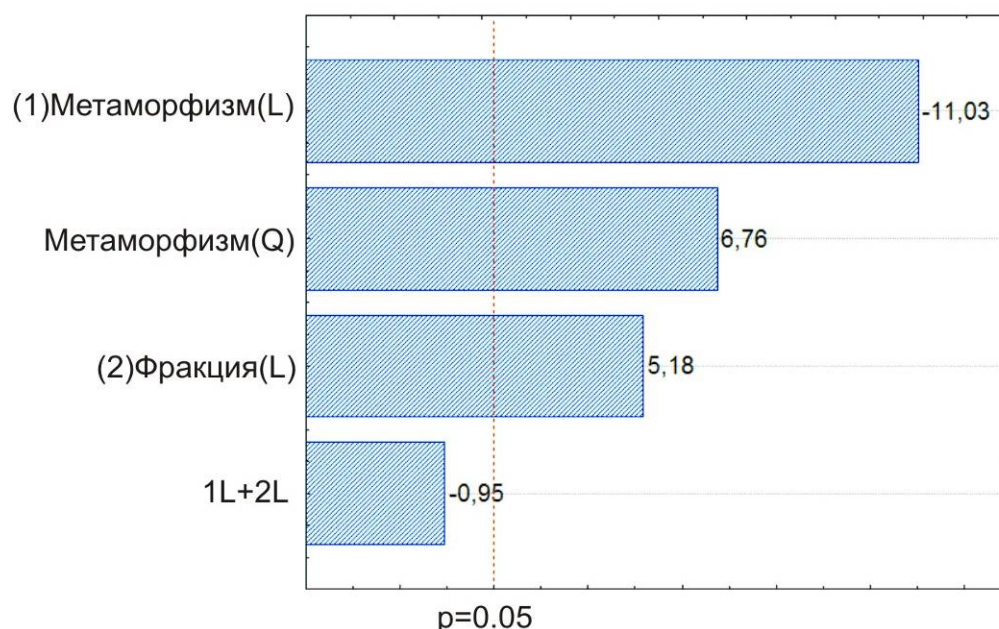


Рис. 4. Диаграмма Парето оценки L и Q эффектов влияния степени метаморфизма и размера фракции на перераспределение водорода

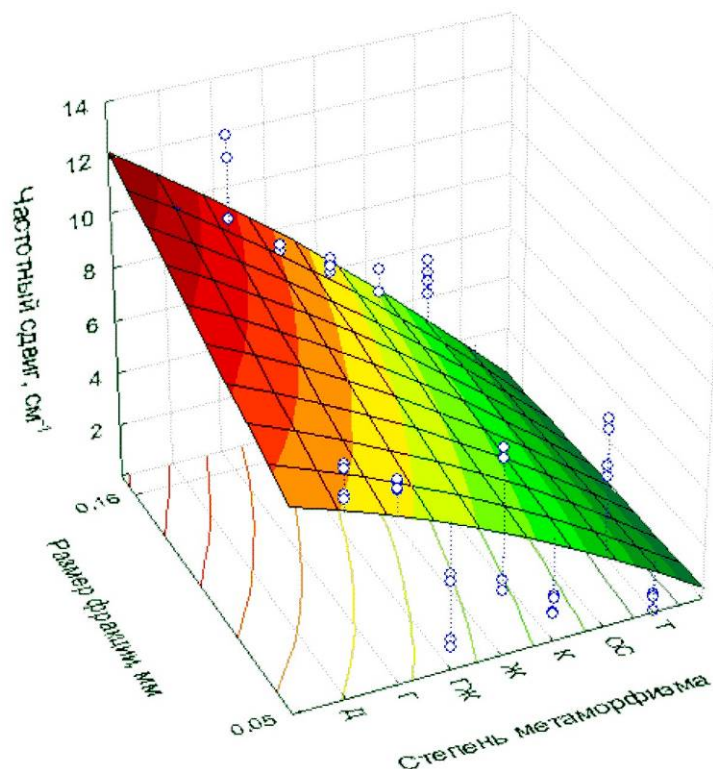


Рис. 5. Аппроксимированная поверхность отклика сдвига частоты на размер фракции и степень метаморфизма

Поверхность функции 2-го порядка частотного сдвига (см. рис. 5) приближается к наклонной плоскости. Эту тенденцию подтверждает достоверность линейных эффектов влияния степени метаморфизма и размера фракции (рис. 6). Причем сдвиг частоты валентных колебаний водорода вызванный давлением уменьшается с увеличением уровня углефикации и увеличивается с укрупнением размера зерен. Здесь, как и в двух предыдущих случаях, фактор метаморфизма ведущий.

Метаморфизм каменных углей представляет собой сложный многофакторный процесс, который является ведущей движущей силой изменения молекулярных свойств угольного вещества в природе. В перспективе установление эмпирических зависимостей активации конкретных структурных трансформаций от внешних воздействий различных видов и интенсивности с целью управления процессами, проходящими в угольном веществе.

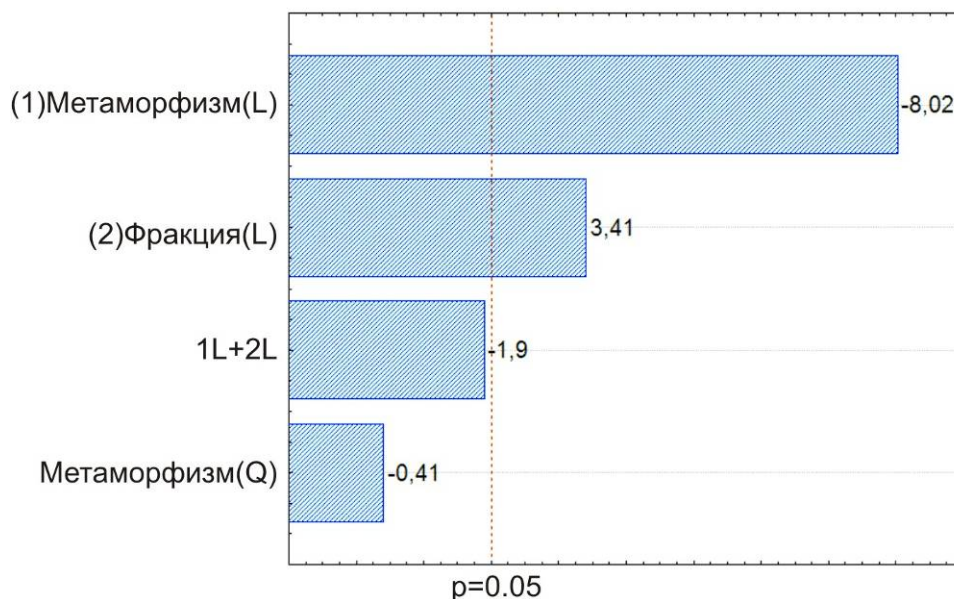


Рис. 6. Диаграмма Парето оценки L и Q эффектов влияния степени метаморфизма и размера фракции на частотный сдвиг

Выводы. Полученные зависимости изменения ароматичности и особенно перераспределения водорода от стадий углефикации органического вещества имеют явно нелинейные тенденции, что приводит к резким изменениям молекулярных свойств угольного вещества в процессе метаморфизма и возможному появлению экстремумов.

Фактор размера фракции зерен (мацерального состава) и последствия влияния механического давления, как более слабые, можно отнести к вторичным или подчиненным метаморфизму обстоятельствам.

По результатам проведенных исследований видно, что ароматичность и сдвиг частоты колебаний водорода больше характеризует устойчивость тренда развития молекулярной структуры в процессе метаморфизма, а перераспределение водорода сильнее отражает способность к вариабельности или изменчивости внутри- и межмолекулярных связей угольного вещества в пределах инерционных тенденций процесса углефикации.

Внешнее влияние на макроуровне приводит к структурным трансформациям в строении вещества на атомно-молекулярном уровне. Изменения в структуре вещества, вызванные техноген-

ным воздействием, закономерны, прогнозируемы, могут быть оценены и, следовательно, в перспективе управляемы.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Русьянова Н.Д. Углекислоты / Н.Д. Русьянова – М.: Наука, 2003. – 317 с.
2. Саранчук В.И. Исследование ИК спектров углей Донбасса методом МНПВО / В.И. Саранчук, Л.В. Пашенко, К.Ю. Чотий // Структура и свойства угля.– Киев, 1981.– Наук. думка С. 5 – 17.
3. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений / Н.К. Барамбойм.– М.: Химия, 1978. – 384 с.
4. Поляшов А.С. Распределение петрографических микрокомпонентов в порошкообразных углях / А.С. Поляшов, В.И. Барановский // Уголь Украины.– 1987.– № 10. – с. 24.
5. Бурчак А.В. Эффект изменения параметров ИК-спектров углей в ряду метаморфизма при механическом давлении / А.В. Бурчак, А.К. Балалаев // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 87. – С. 190 – 198.
6. Боровиков В. STATISTICA: искусство анализа данных на компьютере. Для профессионалов. – СПб.: Питер, 2001, – 656 с.
7. Кобзарь А. И. Прикладная математическая статистика. Для инженеров и научных работников. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006, – 816 с.
8. Балалаев А.К. Методические вопросы ИК-Фурье спектроскопии угольного вещества в состоянии близком к природному / А.К. Балалаев // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 88.– С. 198 – 207.