УДК 622.7:544.16

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ РАСЧЕТА МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ УГЛЯ**Москаленко Т.В., Михеев В.А., Ворсина Е.В.***ФГБУН «Институт горного дела Севера им. Н.В. Черского» Сибирского отделения
Российской академии наук, Якутск, e-mail: labkiy@mail.ru*

Статья посвящена вопросам установления связи между структурой и свойствами углей, что является актуальной проблемой углехимии. Физико-химические свойства ископаемых углей определяются свойствами его органической массы. Изучение строения и структуры углей необходимо не только для того, чтобы знать, как их использовать и во что перерабатывать, но и для того, чтобы знать, как перерабатывать угли, какие условия переработки задавать для конкретных технологических процессов. Изучение строения и структуры угля необходимо не только для определения направлений его использования и переработки, но и для установления этапов, реагентов и наиболее рациональных режимных параметров технологического процесса переработки сырья в определенный готовый продукт. Показано, что такая характеристика, как «молекулярная масса» угля, достаточно хорошо отражает степень метаморфизма, а также является определяющей для изучения состава и строения угольного сырья. Приведены методики расчета молекулярной массы на 100 атомов углерода или на 100 атомов органической массы угля, что зависит от принятой к рассмотрению среднестатистической структурной единицы. Для обширной базы бурых и каменных углей России различных марок, а также для антрацита, древесины и торфа определен исследуемый показатель, и расчет показал, что молекулярная масса среднестатистической структурной единицы, содержащей 100 атомов углерода, при переходе от низких к высоким стадиям метаморфизма монотонно снижается. По результатом расчетов наглядно показано, что молекулярная масса на 100 атомов углерода имеет меньший разброс на графике по сравнению с точками, отражающими молекулярную массу на 100 атомов органической массы угля. В результате проведенной математической обработки данных была получена математическая модель, которая может являться рабочим теоретическим инструментом изучения структуры твердых горючих ископаемых, определения направлений и условий переработки угля при исследованиях углехимической направленности.

Ключевые слова: твердые горючие ископаемые, уголь, строение угля, органическая масса углей, молекулярная масса, углерод, структурные показатели

MATHEMATICAL MODEL FOR CALCULATION OF MOLECULAR MASS OF COAL**Moskalenko T.V., Mikheev V.A., Vorsina E.V.***Mining Institute of the North named after N.V. Chersky SB RAS, Yakutsk, e-mail: labkiy@mail.ru*

The article is devoted to one of the main problems of coal chemistry – the establishment of a connection between the structure and properties of coals. Since the physical and chemical properties of coal are determined by the properties of its organic mass, the determination of the suitability of coals for specific technological processes is impossible without taking into account the peculiarities of its structure. It is shown that such a characteristic as the “molecular mass” of coal, fairly well reflects the degree of metamorphism, and also crucial for studying the composition and structure of coal raw materials. Methods for calculating the molecular weight per 100 carbon atoms or for 100 atoms of the organic mass of coal are given, which depends on the average statistical unit adopted for consideration. For the extensive base of brown and bituminous coal in Russia of various grades, as well as for anthracite, wood and peat, the indicator is determined. The calculation showed that the molecular weight values calculated per 100 carbon atoms are a monotonically decreasing curve reflecting a decrease in the molecular weight of the average statistical unit containing 100 carbon atoms in the transition from low to high stages of metamorphism. The results of calculations is clearly shown that the molecular weight per 100 carbon atoms has a smaller scatter on the graph in comparison with the points reflecting the molecular weight per 100 atoms of the organic mass of the coal. As a result of the mathematical data processing, a mathematical model was obtained that can be a working theoretical tool for studying the structure of solid fossil fuels, including in coal-chemical studies in solving specific chemical and technological problems for processing coal.

Keywords: solid fossil fuels, coal, coal structure, organic mass of coals, molecular weight, carbon, structural indexes

Сложный состав ископаемых углей характеризуется тремя основными составными частями: органической массой, минеральными компонентами и влагой [1]. Соотношение этих макросоставляющих является индивидуальным для углей каждого месторождения или даже его участка.

Органическая масса, содержание минеральных компонентов и влага находятся в тесной взаимосвязи между собой и являются основой определения свойств ископаемых углей при оценке их качества. Так, влага в угле влияет на поверхностные

характеристики и реакционную способность органической массы. Минеральные компоненты имеют существенное влияние как при горении твердых горючих ископаемых, так и в процессах переработки. Но основные физико-химические и химико-технологические свойства углей характеризует именно органическая масса, состав и содержание которой обуславливает принадлежность угля к определенной технологической марке и, соответственно, наиболее рациональное его использование. Знание физико-химических свойств углей различ-

ной степени метаморфизма позволяет обосновать как соответствие качества сырья технологическим процессам по направлению его применения, так и оптимальные режимные параметры его переработки в готовый продукт [2, 3]. В связи с этим возникает необходимость в установлении связи между структурой углей и их свойствами. Это – одна из основных задач углехимии.

Цель исследования: установление взаимосвязи структуры и свойств органической массы угля должно основываться на результатах фундаментальных исследований, которые проводятся в двух направлениях: первое связано с установлением молекулярной структуры и выявлением ее особенностей, второе – посвящено изучению надмолекулярного строения [1, 4].

По данным прямых спектроскопических и рентгеноструктурных методов исследований структура органической составляющей неоднородна и состоит в основном из макромолекул нерегулярного строения различной величины. Поэтому, говоря о «молекулярной структуре органической массы», имеется в виду усредненная структура, отнесенная к единице массы угля. Эта усредненная структура формируется по данным элементного, функционального, мацерального и фрагментального анализов [1].

Более точно органическая составляющая угля может быть представлена с помощью структурных параметров. Эти параметры должны определять физико-химические свойства как отдельных органических молекул, так и всей органической массы угля в целом. В соответствии с этим физические параметры от органических молекул можно было перенести ко всей органической массе и эти параметры должны быть экспериментально определяемыми. К этим молекулярно-структурным параметрам в первую очередь относится элементный состав угля (числа разных сортов атомов C, H, N, O, S), отдельные типы связей (σ - и π -связи), функциональных групп, насыщенных и ароматических циклов и т.д., между которыми есть математические или статистические зависимости [1, 4].

Исходя из этого в целях упрощения расчетов в углехимии принято понятие «среднестатистической структурной единицы». Среднестатистическая структурная единица макромолекулы – это фрагмент структуры, восстанавливающий полную структуру при кратном ее увеличении. Принимая за точку отсчета «среднестатистическую структурную единицу», органическая часть угля представляется в виде гипотетической макромолекулы регулярного строения,

и среднестатистическая структурная единица выступает в виде элементарного фрагмента структуры [1].

Исходя из этого, за среднестатистическую структурную органо-массовую единицу угольного вещества в целом или его отдельных компонентов принимается единица массы, которая по элементному, функциональному и фрагментальному составу является копией обозначенной макросистемы [1]. Поэтому молекулярная масса играет роль главного структурного параметра органической массы угля (ОМУ).

Материалы и методы исследования

Молекулярная масса – это сумма масс атомов, входящих в состав данной молекулы, выраженная в атомных единицах массы (а.е.м.):

$$1 \text{ а.е.м.} = 1/12 \text{ массы атома } {}^{12}\text{C} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг.}$$

Для органической массы угля молекулярную массу вычисляют несколькими способами на единицу массы [5]: на 100 атомов углерода или на 100 атомов органической массы угля [1], что зависит от принятой к рассмотрению среднестатистической структурной единицы. Следовательно, интерпретация данных по определению молекулярных масс ОМУ и построение математической модели расчета этого важного структурного параметра является актуальной задачей современной науки.

Молекулярная масса ОМУ имеет общую брутто-формулу $C_x H_y N_z O_k S_t$ [1, 5], в которой x, y, z, k, t означает число разных сортов атомов для среднестатистической структурной единицы, значение x, y, z, k, t которых можно вычислить из элементного состава. Для этого необходимо:

- определить число молей соответствующих атомов;
- вычислить процентное содержание атомов каждого элемента в составе ОМУ;
- рассчитать число разных сортов атомов на 100 атомов ОМУ или на 100 атомов углерода.

Например, уголь имеет следующий элементный состав (%): $C = 71,14$; $H = 4,17$; $N = 1,12$; $O = 23,36$; $S = 0,21$.

Число молей атомов углерода составит

$$n_c = \frac{C}{M_c} = \frac{71,14}{12,01} = 5,92,$$

где M_c – относительная атомная масса углерода, а.е.м.

Соответственно для остальных атомов число молей составит $n_H = 4,14$; $n_N = 0,08$; $n_O = 1,46$; $n_S = 0,01$, а общее число молей $n = 11,61$.

Процентное содержание атомов углерода в составе ОМУ:

$$A_c = 100 \frac{n_c}{n} = 100 \frac{5,92}{11,61} = 51,03 \text{ \%}.$$

Соответственно, для остальных атомов процентное содержание атомов углерода в составе ОМУ составит $A_H = 35,64$; $A_N = 0,69$; $A_O = 12,58$; $A_S = 0,06$. Таким образом, молекулярная масса среднестатистической структурной единицы органической массы угля, состоящей из 100 атомов разных сортов, составит 861,59 а.е.м.

Для вычисления молекулярной массы на 100 атомов углерода необходимо вычислить нормировочный коэффициент:

$$\Omega = \frac{100}{A_c} = \frac{100}{51,03} = 1,96,$$

или, подставив вычисленное значение нормировочного коэффициента, получим, что молекулярная масса среднестатистической структурной единицы органической массы угля, состоящей из 100 атомов углерода и соответствующего количества других сотов атомов, составит 1688,36 а.е.м.

По вышеприведенному алгоритму вычислена молекулярная масса для бурых и каменных углей различных марок и бассейнов России, а также для антрацита, древесины и торфа. На рис. 1 наглядно видно, что молекулярная масса среднестатистической структурной единицы, содержащей 100 атомов углерода, при переходе от низких к высоким стадиям метаморфизма монотонно снижается.

Кроме того, точки, отражающие молекулярную массу на 100 атомов углерода, располагаются на графике (рис. 1) более упорядоченно по сравнению с точками, отражающими молекулярную массу на 100 атомов ОМУ. Поэтому для дальнейшего изучения этого структурного параметра принимаем вариант расчета молекулярной массы на 100 атомов углерода.

Для математической модели, основанной на взаимосвязи молекулярной массы на 100 атомов углерода, со структурными параметрами в качестве объекта исследования был взят ряд древесина – торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит, представленный показателями качества (данные технического и элементного анализа) для более чем пяти сот проб твердых горючих ископаемых. База данных составлена по литературным источникам, содержащим геологическую информацию [6–7], и данным, приведенным в периодических изданиях [8–10]. Для определения корреляционных зависимостей между

исследуемыми параметрами была проведена математическая обработка данных методом регрессионного анализа с использованием программ Microsoft Excel и Statistica.

Разработка методики расчета молекулярной массы среднестатистической структурной единицы угля, а следовательно, и органической массы угля в целом, как и нахождение взаимосвязей между структурными параметрами, характеризующими свойства, структуру и изменение степени углефикации твердых горючих ископаемых, основывается на том, что зависимость между структурными параметрами, изменяющимися при преобразовании органического вещества углей в недрах при геологических процессах, имеет не только сложный характер, но и тесную генетическую связь и могут рассматриваться как следствие одной причины. Целью построения данной математической модели было описание корреляционной зависимости молекулярной массы ОМУ, рассчитанной на 100 атомов углерода, и структурных параметров, характеризующих твердые горючие ископаемые.

Результаты исследования и их обсуждение

Анализ зависимости структурных параметров показал наличие линейной связи между ними. Для установления «тесноты» взаимосвязи между вычисленными структурными параметрами был проведен расчет коэффициентов парной корреляции между для ними и построена матрица парных коэффициентов корреляции.

Фрагмент матрицы парных коэффициентов корреляции между молекулярной массой на 100 атомов углерода и структурными параметрами представлен в таблице.

Рис. 1. Молекулярная масса среднестатистической структурной единицы твердых горючих ископаемых: Δ – на 100 атомов органической массы угля; ■ – на 100 атомов углерода

Фрагмент матрицы парных коэффициентов корреляции

Показатель	Матрица парных коэффициентов корреляции						
	C	V^{daf}	f_a	N_s	N_{100}	O	Q
M_{100}	<u>-0,984</u>	0,852	<u>-0,984</u>	<u>-0,963</u>	0,956	<u>0,982</u>	0,9

Примечание. M_{100} – молекулярная масса на 100 атомов углерода; C , O – содержание в топливе углерода и кислорода соответственно по данным элементного анализа, % на daf ; V^{daf} – выход летучих веществ на сухую беззольную массу ОМУ; f_a – показатель степени ароматичности ОМУ; N_s – концентрация парамагнитных центров в ОМУ; N_{100} – общее количество связей на 100 атомов углерода; Q – теплота (энтальпия) образования ОМУ.

Рис. 2. Молекулярная масса на 100 атомов углерода среднестатистической структурной единицы органической массы углей Австралии (Δ), ЮАР ($\bullet$), США ($\square$) и рассчитанная по полученному уравнению (—)

С применением полученной матрицы парной корреляции проведен отбор наиболее значимых показателей в пределах доверительного интервала. Определение нижней границы отбора коэффициентов корреляции производилось таким образом, чтобы разность между максимальным и минимальным значениями составляла величину 2,5 %, что и составило доверительный интервал ошибки расчета данных. Исходя из этого интервала, отбирались структурные показатели для последующего составления уравнений множественной корреляции. Из отобранных таким образом параметров отсеивались те, которые использовались при расчете рассматриваемого параметра. В таблице выделены структурные показатели, имеющие коэффициенты корреляции в пределах выбранного доверительного интервала.

В результате проведенной математической обработки данных было получено сле-

дующее уравнение множественной регрессии с коэффициентом корреляции 0,99:

$$M_{100} = 130,385C - 1,941O - 14042f_a + 461,909N_s. \quad (1)$$

На рис. 2 показано сопоставление значений молекулярной массы, вычисленных по уравнению (1), и молекулярной массы углей, не вошедших в расчетную базу данных, а именно для углей Австралии, США и ЮАР, из чего можно сделать вывод об адекватности полученного уравнения.

Заключение

Таким образом, с использованием представительной выборки качественных характеристик и данных элементного анализа для углей основных бассейнов России была получена математическая модель (уравнение) для расчета одного из основных структурных параметров ОМУ – молекулярной

массы среднестатистической структурной единицы органической массы угля, содержащей 100 атомов углерода.

Показано монотонное снижение молекулярной массы на 100 атомов углерода в ряду: торф – бурый уголь – каменный уголь – антрацит. Выявлена тесная линейная взаимосвязь молекулярной массы не только с содержанием элементов в угле (углерода и кислорода), но и со степенью ароматичности ОМУ и с концентрацией парамагнитных центров.

Полученная математическая модель является рабочим теоретическим инструментом исследования структуры твердых горючих ископаемых и может найти широкое применение в углехимических исследованиях при решении химических и технологических задач по переработке углей.

Список литературы

1. Гюльмалиев А.М., Гагарин С.Г. Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей // Химия твердого топлива. 2010. № 3. С. 16–26.
2. Москаленко Т.В., Михеев В.А. Математическое моделирование электронной структуры углей // Вестник ИРГТУ. 2014. № 6. С. 158–160.
3. Москаленко Т.В., Михеев В.А., Данилов О.С. Модель взаимосвязи генетических и технологических параметров углей, принятых в классификации, со структурными параметрами их органической массы // Кокс и химия. 2010. № 1. С. 8–13.
4. Москаленко Т.В., Данилов О.С., Михеев В.А., Леонов А.М. Молекулярная и электронная структура углей в эмпирических уравнениях // Перспективы развития горно-транспортных машин и оборудования: сб. ст.; Горный информ.-аналит. бюллетень (научно-технический журнал). 2009. Отдельный выпуск № 10. С. 391–398.
5. Гагарин С.Г. Оценка молекулярных моделей органического вещества углей по критерию показателя отражения (Обзор) // Кокс и химия. 2012. № 11. С. 10–18.
6. Угольная база России. Том II. Угольные бассейны и месторождения Западной Сибири. М.: ООО «Геоинформ-центр», 2003. 604 с.
7. Угольная база России. Том IV. Угольные бассейны и месторождения Восточной Сибири. М.: ЗАО «Геоинформ-марк», 2001. 493 с.
8. Мучник Д.А., Загайнов В.С. Аналитические исследования технологического процесса стабилизации кокса и его эффективности (Сообщение 1) // Кокс и химия. 2012. № 6. С. 9–18.
9. Скрипченко Г.Б. Методология изучения молекулярной и надмолекулярной структуры углей и углеродных материалов // Химия твердого топлива. 2009. № 6. С. 7–15.
10. Балаева Я.С., Мирошниченко Д.В., Кафтан Ю.С. Прогноз классификации показателей углей. Сообщение 3. Высшая теплота сгорания на сухое беззольное состояние // Кокс и химия. 2016. № 4. С. 2–9.