

А.Ф. Булат, Л.И. Пимоненко, А.В. Бурчак, Д.А. Суворов

МЕХАНИЗМЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭНЕРГИИ УГОЛЬНЫМ ВЕЩЕСТВОМ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

Рассмотрены процессы передачи геотермической и геомеханической энергии горного массива на нануровень, а также показаны возможные механизмы поглощения, распространения и использования возникшего повышенного энергетического потенциала молекулярной структурой угольного вещества. Установлено, что в молекулярной структуре угольного вещества механическая и тепловая энергии превращаются в энергию квантово-механической природы, питающую структурные трансформации и генерационные процессы в веществе.

МЕХАНІЗМИ ПОГЛИНАННЯ ЕНЕРГІЇ РЕЧОВИНОЮ НА АТОМНО-МОЛЕКУЛЯРНОМУ РІВНІ

Розглянуто процеси передачі геотермічної та геомеханічної енергії гірського масиву на нанорівень, а також показано можливі механізми поглинання, розповсюдження і використання виниклого підвищеного енергетичного потенціалу молекулярною структурою вугільної речовини. Встановлено, що в молекулярній структурі вугільної речовини механічна та тепла енергії перетворюються в енергію квантово-механічної природи, що живить структурні трансформації та генераційні процеси у речовині.

MECHANISMS FOR ENERGY ABSORPTION BY THE COAL SUBSTANCE AT THE ATOMIC-MOLECULAR LEVEL

Processes of the rock-mass geothermal and geomechanical energy transfer to the nanolevel are considered, and different mechanisms for the potential energy absorption, distribution and usage by the molecular structure of the coal substance are shown. It is established that mechanical and thermal energies in the molecular structure of the coal substance are transformed into quantum-mechanical energy which feeds the structural transformations and generation processes in the substance.

ВВЕДЕНИЕ

В процессе геологической истории породы угленосной толщи находятся под воздействием температуры, геостатического и тектонического давления. Геодинамические условия периодически изменяются, поэтому в систему постоянно поступает различная по величине геотермическая и геомеханическая энергия, которая влияет

на строение и свойства всего горного массива на макро- и микроуровнях [1, 2]. Но одни и те же внешние процессы на разных масштабных уровнях обуславливают различные механизмы поглощения и перераспределения поступившей энергии. В масштабах горного массива хорошо работают законы классической физики и термодинамики, которые достаточно точно описывают процессы, происходящие в макроско-

пических системах; при переходе на атомно-молекулярный уровень, когда действует принцип неопределенности энергии системы, – законы квантовой механики.

ФОРМУЛИРОВКА ПРОБЛЕМЫ

В ИГТМ НАНУ спектральными методами на наноуровне изучалось влияние термического и механического воздействия на угольное вещество. Проведенные экспериментальные исследования превращений атомно-молекулярной структуры угля [3, 4] доказали, что геологические процессы, сопровождающиеся ростом давления и температуры, влияют на состояние, состав и свойства угольного вещества. Поступление энергии на наноуровне ведет к трансформациям атомно-молекулярной структуры, следствием чего является выделение метана и изменение физико-химических свойств угольного вещества [5]. Однако механизмы преобразований, происходящих на различных масштабных уровнях, и их взаимосвязь практически не изучены. Поэтому исследование процессов передачи энергии с макроуровня на наноуровень, а также изучение механизмов распространения и использования накопленной энергии в макроскопически большой системе молекулярными объемами вещества послужило целью данной статьи.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе метаморфизма угольное вещество находится в энергетическом состоянии, близком к равновесному. Такой системе при изменении внешних условий энергетически выгодно трансформировать свой состав и состояние в соответствии с принципом Ле-Шателье-Брауна. Происходящие при этом трансформации будут направлены на уменьшение действия внешних факторов. Следовательно, процесс углефикации, по своей сути, является энергетической реакцией замкнутой системы на внешнее воздействие, то есть происходит

релаксация, которая должна сопровождаться повышением энтропии и снижением внутренней энергии вещества. Повышение энтропии, в свою очередь, невозможно без деструкции макромолекул и образования низкомолекулярных соединений.

Свободная энергия F связана с энергией E всей системы, температурой T и энтропией S уравнением $F = E - TS$. Энергия, поступающая в систему извне, приводит к изменению T и S , а точнее к росту произведения TS ; соответственно величина F снижается, приближаясь к своему минимуму. Это означает, что система накапливает внешнюю энергию и будет ее релаксировать таким образом, чтобы величина F снижалась. Снижение свободной энергии в закрытой системе возможно только за счет преобразований в молекулярном строении [6], развала высокомолекулярных соединений и структуризации остатка.

В макромолекулах углефицированного органического вещества есть соединения углерода линейного типа с концентрацией n_1 , которые в процессе преобразований переходят в циклические соединения с концентрацией n_2 . В этом случае, в расчете на 1 моль вещества, изменение энтропии системы составит:

$$\Delta S = -R \cdot \left(n_1 \ln \frac{n_1}{n_1 + n_2} + n_2 \ln \frac{n_2}{n_1 + n_2} \right),$$

где R – универсальная газовая постоянная ($R = 8,31$ Дж/моль·К);

n_1 – концентрация соединений с линейным строением, моль⁻¹;

n_2 – концентрация соединений с циклическим строением, моль⁻¹.

Из этого следует, что угольному веществу энергетически выгодно структурироваться, трансформируя линейные соединения в циклические, с выделением энергии. Подобные структурные трансформации связаны не только с поступлением в систему энергии извне, но и с внутренним

энтропийным фактором. При этом происходит «самопроизвольная» перестройка молекулярной структуры вещества, в результате которой энергия системы снижается, а энтропия возрастает.

Рост ароматической составляющей в процессе метаморфизма не вызывает принципиальных возражений. Однако рассматриваемая нами система, вне зависимости от проходящих процессов, находится в состоянии, близком к равновесному. Следовательно, при отсутствии внешних источников энергии движущей силой углефикации должен быть энтропийный фактор, то есть «самопроизвольные» структурные трансформации, ведущие к циклизации линейных соединений в молекулярной структуре угольного вещества. Этот тезис требует объяснения и подтверждения.

Произвольно выберем участок молекулярной структуры вещества, линейного (алифатического) строения (рис. 1, а).

Рассмотрим систему атомов углерода CFGHL. Эта система имеет энергию:

$$E_0 = \Sigma(E_C + E_F + E_G + E_H + E_L),$$

$$E_0 = \Sigma E_i.$$

Статистическая энтропия (S_0) определяется числом микросостояний (W), которые реализуют макросостояние определенной структурной единицы. Для линейного участка:

$$S_0 = k \ln W_0 = k \ln 2,$$

где k – постоянная Больцмана ($k = 1,38 \cdot 10^{23}$ Дж/К), ($W = 2$ для систем с двумя базовыми квантовыми состояниями).

Если в результате конформационных деформаций или структурных дефектов, под действием внешних факторов, между атомами углерода соседних цепочек возникнет слабая связь, то в такой системе появляются новые микросостояния, которые характеризуются ненулевой вероятностью потока энергии, то есть по этим связкам («сшивкам») возможно перекачивание энергии (рис. 1, б).

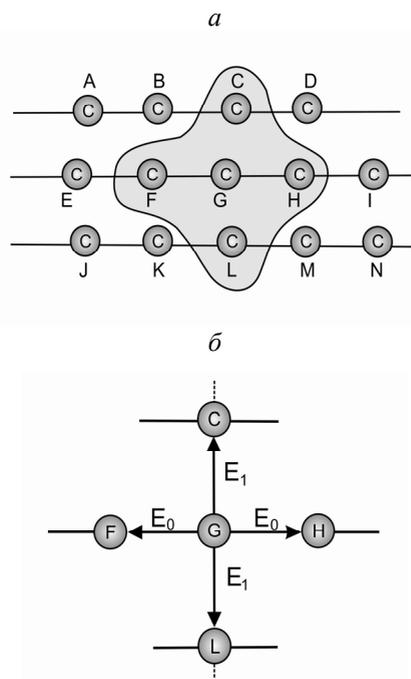


Рис. 1. Схема циклизации молекулярной структуры угольного вещества: а – участок, который может быть аппроксимирован как линейная структура; б – основные и дополнительные микросостояния перекачивания энергии (E_0 – энергия базового микросостояния; E_1 – энергия дополнительного микросостояния)

Тогда для статистической энтропии плоского участка имеем:

$$S_1 = k \ln W_i = k \ln 4,$$

где k – постоянная Больцмана, ($W_i = 4$ для систем с четырьмя квантовыми состояниями). Для абсолютных величин изменение энтропии составит:

$$\Delta S = k \cdot (\ln 4 - \ln 2) \approx 0,7k.$$

В природных условиях молекулярная структура угольного вещества очень плотная и пространственное строение цепочек согласуется между собой. В таком случае межмолекулярное пространство – минимально; изгиб и последующая циклизация

печочек – маловероятны. Более реально, что линейные (алифатические) соединения «сшиваются» между собой и по этим, вновь образовавшимся связям, перемещается энергия, необходимая для развития катагенетических преобразований вещества с возможным отрывом концевых групп и образованием метана. На плоскости это выглядит как образование циклических соединений. Таким образом, в процессе метаморфизма в угольном веществе на молекулярном уровне происходят структурные трансформации, приводящие к передаче энергии по «сшивкам» между молекулами.

Аналогом такого механизма образования «сшивок» и транспортировки энергии может быть процесс перколяции, теоретические положения которой применяются для описания процессов полимеризации или связывания малых молекул в макромолекулы [7, 8]. Перколяционные процессы приводят к самоорганизации, а структуры, образующиеся в этих случаях, имеют фрактальную природу [7]. Фрактальная размерность тесно связана с энтропией, которая обусловлена энергетическими и динамическими особенностями физической системы, определяющими ее генезис. Если для угля, как термодинамической системы, находящейся в квазистатическом состоянии, существует простая связь между энтропией и энергией (при этом переход системы из состояния с энтропией S_0 в состояние S_1 является более вероятным) то энергия E , которая передается единице массы вещества, будет равняться: $E = T(S_1 - S_0)$. Следовательно, можно утверждать, что природные макропроцессы периодически «закачивают» энергию в систему и упорядочивают структуру вещества на атомно-молекулярном уровне. При этом в результате структурных трансформаций, проходящих в угольном веществе под воздействием внешних факторов, повышается энтропия системы.

По аналогии с подходом, изложенным в работе [9], угольное вещество можно условно представить как набор сложных по

химическому составу и строению молекулярных соединений алифатического и ароматического типов, которые химически связаны «желеобразными» комплексами. Электроны атомов, которые входят в состав молекул угольного вещества, находятся в одном энергетическом состоянии и образуют «квантовую жидкость» (аналог бозе-конденсата), в которой размещены их протонные остовы. Механическое или тепловое воздействие на угольный пласт приводит к изменению энергетического состояния электронного «желе», а протонные остовы «подстраивают» свое квантово-механическое состояние под это изменение. В закрытой и неустойчивой системе изменение энергетического состояния ведет к конформационным переходам в углеводородных соединениях, в которых атом углерода расположен в электронном облаке. Энергию такой системы можно представить как сумму энергий «желеобразных» комплексов и энергии их взаимодействия. Атомы, составляющие угольное вещество, расположены в электронном газе с энергией E_e . Уравнение состояния не взаимодействующего электронного газа (электронного «желе»), связывающее давление, объем данной системы и ее энергию, имеет вид [9]:

$$P_e \Omega = \frac{2}{3} E_e,$$

где P_e – давление электронного «желе»;

Ω – объем системы;

E_e – энергия электронного газа.

Из этого уравнения следует, что при увеличении давления в системе, атомы переходят на более высокие энергетические уровни, следовательно, энергетический потенциал системы возрастает. Накопленную свободную энергию закрытая термодинамическая система должна релаксировать.

Концентрация парамагнитных центров в углефицированной ископаемой органике достигает $n \cdot 10^{19} \text{г}^{-1}$, при этом значительная их часть, в зависимости от степени угле-

фикации вещества, является свободными радикалами. Кроме того, доказана возможность инициирования свободных радикалов стенками реакционных сосудов [6]. Для угольного пласта, находящегося под постоянным тектоническим воздействием, роль таких стенок могут выполнять минеральные включения в пласте угля и зоны контактов с вмещающими породами. Активность стенки обусловлена тем, что она служит источником радикалов и местом их гибели. Энергия активации перехода радикала в объем угольного вещества мала [6]. При этом в систему вносится слабосопряженный радикал, а образуется сильносопряженный высокомолекулярный радикал. При наличии свободных радикалов в высокомолекулярном органическом веществе возможна активация и развитие цепных реакций, продуктом которых всегда являются низкомолекулярные соединения. Разница в энергиях остается в системе и является тем дополнительным источником энергии, который снижает термодинамические ограничения превращений в твердом органическом веществе [10].

В соответствии с моделью электронного «желе», любое воздействие на угольное вещество, с учетом влияния минеральных составляющих, приведет к возбуждению системы, передаче энергии [11], возникновению цепных свободно-радикальных реакций, фазовых переходов 2-го рода и изменению химического состава системы, а следовательно, и к процессу метаногенерации.

В результате механического воздействия на уголь в нем проходят структурные трансформации, следствием которых является уменьшение свободной энергии всей системы до ее минимального значения. Одним из возможных процессов такого «уменьшения» является возникновение и распространение волн возбуждения. В возбужденном гравитационными или тектоническими силами веществе проходят процессы, ведущие к перестройке молекулярных соединений угля, которые одновременно являются элементами, передающими энергию по системе. В замкнутой

системе (угольный пласт) энергия колебательных процессов приводит к изменениям в строении молекул органического вещества в виде конформационных деформаций. В результате механического воздействия происходит сближение цепных участков и плоских сеток, а тепловые флуктуации приводят к образованию связей между соседними соединениями.

В основе процесса миграции энергии в твердой фазе (жестко закрепленных молекулах) лежит энергетический резонанс, то есть перекрытие спектров излучения, что отвечает условиям возбуждения свободных экситонов [12]. Энергия в таком виде может передаваться на дефекты строения или на другие молекулы. Передача энергии является следствием того факта, что угольное вещество, как термодинамическая система, стремится к состоянию равновесия с минимумом энергии. Такой переход происходит или с выбросом энергии (например, внезапный выброс угля и газа) или за счет релаксации накопленной энергии с изменением химического состава, состояния и свойств вещества.

В результате катагенетического превращения угольного вещества происходит не только изменение его химического состава, но и физического состояния, что проявляется в фрактальности системы [13, 14]. Внешнее влияние на систему, являющуюся природным фракталом [15], приводит к тому, что энергия на молекулярном уровне вызывает изменение фрактальности, что отражается в геометрии и состоянии поверхности, и ведет к росту симметрии системы.

Таким образом, энергия, поступающая в систему от внешних источников, расходуется в соответствии с изменениями геометрии системы, то есть поглощается системой также фрактально.

Выводы

Проведенные исследования показали, что в молекулярной структуре угольного

вещества происходит трансформация энергии. Механическая и тепловая энергия превращается в энергию квантово-механической природы, питающую структурные трансформации и генерационные процессы в веществе.

Изучение процессов передачи разных видов энергии с макроуровня на наноруровень показало, что энергия разных иерархи-

ческих уровней функционально связана. Перераспределение накопленной энергии приводит к фрактализации системы на всех уровнях. Наличие общего решения для энергетических задач разных иерархических уровней свидетельствует о возможности использования фрактального подхода к изучению перераспределения энергии в системе.



СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тектоно-геохімічна гіпотеза утворення викидочно-небезпечних зон у вугільних пластах / В.В. Лукинов, Л.І. Пимоненко, О.В. Бурчак [та ін.] // Доп. НАН України. – 2010. – № 2.

2. Природна енергетична складова в метаноутворенні та розв'язанні газодинамічних явищ / В.В. Лукинов, Л.І. Пимоненко, О.В. Бурчак [та ін.] // Доп. НАН України. – 2011. – № 10.

3. 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 ІГТМ НАН України. – Д., 2010. – Вип. 87.

4. Балалаев А.К. Тенденции развития молекулярной структуры органического вещества каменных углей / А.К. Балалаев, А.В. Бурчак // Наукові праці УкрНДМІ НАН України. – Донецьк: УкрНДМІ НАН України, 2011. – Вип. 9, Ч. II.

5. Бурчак О.В. Структурні трансформації вугільної речовини в процесі газогенерації / О.В. Бурчак // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць ІГТМ НАН України. – Д., 2012. – Вип. 101.

6. Семенов Н.Н. Цепные реакции / Н.Н. Семенов. – М.: Наука, 1986.

7. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы / Ю.Ю. Тарасевич. – М.: Эдиториал УРСС, 2002.

8. Применение фрактального подхода и теории перколяции при исследованиях каменных углей / А.В. Астахов, А.А. Белый, В.И. Минаев [и др.] // ГИАБ. – 2005. – № 3.

9. Пайнс Д. Теория квантовых жидкостей / Д. Пайнс, Ф. Нозьер. – М.: Мир, 1968.

10. Галимов Э.М. О новой химической модели процесса нефтеобразования / Э.М. Галимов // Природа органического вещества современных и ископаемых осадков. – М.: Наука, 1973.

11. Марадулин А. Динамическая теория кристаллической решетки в гармоническом приближении / Марадулин А., Монтролл Э., Вейсс Дж. – М.: Мир, 1968.

12. Жевандров Н.Д. Оптическая анизотропия и миграция энергии в молекулярных кристаллах / Н.Д. Жевандров. – М.: Наука Гл. ред. физ-мат. лит., 1987.

13. Пимоненко Л.И. Дослідження фрактальності просторово часової еволюції вугільної речовини методом Херста / Л.И. Пимоненко, О.В. Бурчак // Наукові праці ДонГТУ. Серія «Гірничо-геологічна». – 2011. – № 15(192).

14. Фрактальность микроструктуры угля / В.В. Лукинов, В.И. Барановский, Л.И. Пимоненко [и др.] // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць ІГТМ НАН України. – Д., 2010. – Вип. 87.

15. Булат А.Ф. Фрактальная природа углепородных массивов / А.Ф. Булат, В.В. Лукинов, В.В. Репка // Уголь Украины, 1993. – № 9.

ОБ АВТОРАХ

Булат Анатолий Федорович – д.т.н., профессор, академик НАН Украины, директор Института геотехнической механики им. Н.С. Полякова.

Пимоненко Людмила Ивановна – д.г.н., в.н.с. Института геотехнической механики им. Н.С. Полякова.

Бурчак Александр Васильевич – к.т.н., с.н.с. Института геотехнической механики им. Н.С. Полякова.

Суворов Дмитрий Анатольевич – м.н.с. Института геотехнической механики им. Н.С. Полякова.