


**ЗАСТОСУВАННЯ РІВНЯНЬ ЛІНІЙНОСТІ
ВІЛЬНИХ ЕНЕРГІЙ ДЛЯ УЗАГАЛЬНЕННЯ
ДАНИХ З ПРОЦЕСІВ НАБРЯКАННЯ ТА
ЕКСТРАКЦІЇ ВУГІЛЛЯ В ОРГАНІЧНИХ
РОЗЧИННИКАХ**

© 2009 Макітра Р.Г., д.х.н., Брик Д.В., к.т.н.
(ІТГК НАНУ)

Залежність ступеню набрякання вугілля від природи розчинника, а також вихід екстракту з нього можуть бути адекватно описані лінійними багатопараметровими рівняннями, які враховують здатність розчинника до специфічної та неспецифічної сольватації, його енергію когезії та мольний об'єм. Як правило, сольватаційні ефекти сприяють набряканню, а збільшення мольного об'єму знижує його.

Dependence of coals swelling grade from the solvent nature as well as extract output can be adequately described by means of linear polyparameter equations which take into account solvent ability to specific and unspecific solvation, its cohesion energy and molar volume. As a rule the solvation effects promote the swelling and the growth of molar volume reduces it.

Ключові слова: вугілля, органічний розчинник, набрякання, екстракція, багатопараметрові рівняння, сольватація, мольний об'єм.

.....
 зв'язку з передбачуваною енергетичною кризою та внаслідок зростання цін на нафтопродукти все чіткішою стає перспектива переходу на альтернативні види палива, і, в першу чергу, синтезовані з вугілля. Тому з'являється

шораз більше досліджень, присвячених екстракції вугілля, його термічній та каталітичній деполімеризації та гідруванню. Оскільки первинною стадією усіх цих процесів є набрякання твердого палива, то значну увагу тепер привертає вивчення особливостей взаємодії вугілля з органічними розчинниками в залежності від властивостей останніх [1].

Донедавна усі ці процеси розглядали на основі підходу Флорі-Ренера, базованого на теорії регулярних розчинів Гільдебранда [2]. Згідно з цим підходом, змішування двох рідких фаз не супроводжується тепловим ефектом і тому зміна вільних енергій в цьому процесі визначається різницею параметрів розчинності компонентів δ :

$$\Delta G = RT \left[\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi \phi_2^2 + \frac{V_{\text{liq}}}{V_{\text{sol}}} \cdot \phi_2^{\frac{1}{3}} \right], \quad (1)$$

де ϕ_2 – мольна частка полімеру в набряклій системі;

V_{liq} і V_{sol} – мольні об'єми розчинника та полімеру;

$$\chi = B + \frac{V_{\text{liq}}}{RT(\delta_1 - \delta_2)^2} \quad (B - \text{коефіцієнт}).$$

Цей же підхід був перенесений на процеси набрякання та екстракції вугілля [3, 4]. Тоді максимальна ступінь набрякання чи вихід екстракту повинні досягатись при рівних або близьких значеннях параметру розчинності полімеру δ_1 та розчинника δ_2 . Відповідно, при побудові залежностей ступеню набрякання чи виходу екстракту від δ_2 розчинників одержують параболічні дзвоноподібні криві з максимумом для розчинників, в яких $\delta_1 \approx \delta_2$. У випадку вугілля такий максимум спостерігається для амінів, а в розчинниках з меншим значенням δ_2 (вуглеводні, галогенвуглеводні) чи, відповідно, більшим δ_2 (спирти) ступінь набрякання або вихід екстракту суттєво нижчі внаслідок слабшої взаємодії компонентів системи. Проте в дійсності спостерігаються значні відхилення експериментальних значень від теоретичної кривої, а деякі результати взагалі з нею не узгоджуються. Як приклад можна навести співвідношення між виходами екстракту із пенсильванського вугілля 371 та δ_2 екстрагентів [5, 6].

Мало того, для вугілля, згідно з визначенням, δ_1 субстрату відповідає розмірам між місцями зшивки вуглецевих ланцюгів, що дає можливість безпосереднього обчислення молекулярної ваги такої елементарної ланки. Але, якщо у випадку вугілля говорити про його дійсну молекулярну вагу не зовсім коректно, то у випадку синтетичних лінійних полімерів обчислені таким методом значення молекулярної ваги різко відхиляються від значень, одержаних іншими методами – наприклад віскозиметрично. До того ж, ці значення отримані з різними розчинниками помітно відрізняються між собою [7]. Застосування в розрахунках інших емпіричних поправок [8] не дає суттєвого покращення.

Основною причиною таких неузгоджень варто вважати те, що теорія регулярних розчинів, приймаючи ентальпію змішування фаз рівною нулю, реально не враховує енергетичних ефектів, які виникають у набрякаючих системах – в першу чергу ефектів специфічних взаємодій, що особливо важливо у випадку малометаморфізованого вугілля, яке вміщує численні активні хімічні групи.

Таке положення призвело до появи численних спроб характеризувати показники набрякання та екстракції за допомогою різноманітних фізико-хімічних чи навіть чисто емпіричних параметрів. Тут можна вказати на опис ступеня набрякання полімерів через мольний об'єм розчинників [9], який однак дає сприйнятні результати лише при розгляді результатів для близьких за будовою груп розчинників. Так само обмежене застосування мала спроба характеризувати ступінь набрякання полімерів в розчинниках через параметр електрофільності Райхардта E_T [10]. Дещо кращі результати дали спроби пов'язати ступінь набрякання бітумінозного шлесського вугілля, а також вихід екстракту з нього з донорними числами розчинників за Гутманом DN [11, 12], що не дивно, враховуючи наявність в цьому вугіллі кислотних груп. Проте одержувані таким способом залежності не є задовільно лінійними, тож не дають можливості адекватно прогнозувати поведінку цього вугілля в недосліджених розчинниках. Подібні лише якісні залежності, описані в роботі [13], де досліджено екстракцію Буданівського сапропеліту.

У зв'язку з тим, виходячи із принципу лінійності вільних енергій, ми висунули припущення, що адекватну картину взаємозв'язку між ступенем набрякання чи виходом екстракту з вугілля та властивостями розчинників можна буде одержати лише при умові сумарного врахування усіх взаємодій, які реалізуються в даній системі. Це є можливим при застосуванні лінійних багатопараметрових рівнянь. Такий підхід раніше виявився ефективним при узагальненні даних з констант розподілу речовин між двома фазами чи з розчинностей газів [14]. Відповідно, такий же підхід був вперше застосований нами для узагальнення даних з екстракції карпатських менілітових сланців [15] за допомогою рівняння:

$$\lg K = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta^2 H, \quad (2)$$

де K – умовна константа рівноваги процесу, яка вираховується як відношення кількості екстракту до нерозчинного органічного залишку; n і ε – показники відповідно заломлення світла та діелектрична проникливість розчинників, що визначають їх поляризованість та полярність, відповідальні за неспецифічну сольватацію; B – їх основність за Коппелем-Пальмом; E_T – електрофільність за

Райхардтом [16], що характеризують специфічні взаємодії, а квадрат параметра розчинності за Гільдебрандом δ_n^2 пропорційний енергії когезії розчинника.

Запропоноване рівняння має в даному випадку відносно непогану узагальнюючу здатність. В той час, коли між виходом екстракту Q та значеннями донорного числа DN чи параметра δ_n екстрагентів зв'язок не спостерігається, то значення $\lg K$ для 20 розчинників узагальнюються рівнянням типу (2) з множинним коефіцієнтом кореляції $R = 0,790$. А після виключення з розгляду даних для діоксану та тетрагідрофурану, які найбільш відхиляються, R стає рівним 0,822, що є вже прийнятним згідно з критерієм Фішера. Отримана залежність має прямолінійний характер.

За допомогою рівняння (2) нами було задовільно узагальнено ряд інших літературних даних з екстракції каустобіолітів, в т.ч. для згаданого вже пенсильванського вугілля [6], торфу [17], а також дані з набрякання лігнітів [18]. Визначення значимості вкладу окремих параметрів шляхом почергового виключення окремих членів рівняння та визначення R для відповідних рівнянь з меншим числом членів показало, що вихід екстракту Q в основному визначається лише двома параметрами: густиною енергії когезії δ_n , яка знижує Q , та основністю екстрагентів B , яка підвищує вихід екстракту завдяки взаємодії кислотних груп вугілля ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$) з основними розчинниками. Це і пояснює добрі екстрагуючі властивості амінів.

Проте отримувані узагальнюючі рівняння, як правило, характеризуються лише помірними значеннями R . В літературі ж рекомендовано як критерій адекватності рівнянь значення $R \geq 0,95$. Однак для досягнення цього треба виключати з розрахунків дані для декількох екстрагентів. Не зупиняючись на проміжних варіантах вдосконалення рівняння (2), вкажемо, що остаточно його доцільно доповнити додатковим шостим членом – мольним об'ємом рідини V_M . Це логічно, виходячи з міркування, що чим більшими будуть розміри молекул розчинників, тим більш утрудненим буде їх проникнення у пори вугілля. Визначаючою для екстракції чи набрякання є взаємодія субстрату з розчинником. Тому умовну константу рівноваги K (що дорівнює відношенню ваги екстракту до ваги залишку) чи переважно застосовувану в літературі ступінь набрякання (співвідношення об'ємів набряклого вугілля та вихідного зразку) доцільно було замінити кількістю моль розчинника, поглинутого при набряканні 1 г вугілля або кількістю грам екстракту, розчиненого в одному молі екстрагенту:

$$\lg Q = a_0 + a_1 \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} + a_2 \frac{\varepsilon - 1}{2\varepsilon + 1} + a_3 B + a_4 E_T + a_5 \delta_n^2 + a_6 V_M \quad (3)$$

Рівняння (3) дало добрі результати при узагальненні даних Маєвського і співавторів [19] з екстракції лігніту та бітумінозного шлесського вугілля 12 розчинниками в надкритичних умовах (400 °C, 12 МПа). В першому випадку $R = 0,990$; в другому – $R = 0,980$ [20]. Це рівняння виявилось ефективним при розгляді набрякання декількох інших видів вугілля, наприклад лігнітів Біг Броун та Брюстон, шлесського вугілля та ін., а також ряду синтетичних полімерів, таких як поліетилен, бутилкаучук [21] і даних з розчинності вугільних смол і пеків [22]. Тут доцільно вказати, що згідно з вищевказаними міркуваннями, процес набрякання вугілля визначається, в основному, всього двома параметрами – основністю B та мольним об'ємом V_M розчинників. Збільшення їх основності веде до симбатного збільшення ступені набрякання, тобто кількості розчинника, абсорбованого вугіллям, а збільшення V_M має протилежний ефект – зменшення набрякання. В той же час сумісне врахування цих двох параметрів призводить до лінійних залежностей з $R > 0,9$, які задовільно узагальнюють наявні дані з набрякання. Але в той же час при узагальненні даних з виходу екстракту вплив фактору V_M , як правило, незначний, що зрозуміло – адже процес екстракції проводять переважно до досягнення стану рівноваги.

Запропонований підхід дозволяє не тільки узагальнювати з високим ступенем надійності експериментальні дані з екстракції чи набрякання каустобіолітів в різних розчинниках, але й на основі фізико-хімічних характеристик прогнозувати екстрагуючу здатність невивчених розчинників і тим самим оптимізувати їх підбір. Одночасно, аналіз значимостей окремих членів запропонованих рівнянь регресії дає можливість глибшого проникнення в природу сольватаційних процесів, що реалізуються при набряканні чи екстракції твердих палив.

Бібліографічний список

1. Rincon J.M., Cruz S. Influence of preswelling on liquefaction of coal // *Fuel*. – 1988. – Vol. 67. – № 8. – P. 1162-1163.
2. Flory P.J., Rehner J. // *J. Chem. Phys.* – 1943. – Vol. 11. – P. 512-521.
3. Sanada Y., Honda H. Equilibrium swelling of coals in various solvents // *Fuel*. – 1966. – Vol. 45. – № 6. – P. 451-456.
4. Sanada Y., Honda H. Solvent extraction of coal // *Bull. Chem. Soc. Japan*. – 1962. – Vol. 35. – № 8. – P. 1358-1360.
5. Klotzkin M.P. Solvent treatment of coals. 1. Effect on microporosity at ambient temperatures // *Fuel*. – 1985. – Vol. 64. – № 8. – P. 1092-1096.
6. Васютин Я.М., Макитра Р.Г., Пириг Я.Н., Туровский А.А. Обобщение данных по экстракции твердых горючих ископаемых растворителями посредством уравнений линейности свободных энергий // *Химия твердого топлива*. – 1990. – № 4. – С. 66-73.

7. **Ballice L.** Solvent swelling studies of Göymün and Beyrüzan oil shales // *Fuel*. – 2003. – Vol. 82. – № 11. – P. 1817-1821.
8. **Briston G.M., Watson W.F.** Cohesive energy densities of polymers. I. Cohesive energy of rubbers swelling measurements // *Trans. Faraday Soc.* – 1958. – Vol. 54. – № 11. – P. 1731-1741.
9. **Aminabhavi T.M., Harogopad S.B., Khinnavar R.S., Balangi R.U.** Rubber solvent interactions // *Rev. Macromol. Chem. Phys.* – 1991. – Vol. 31. – № 4. P. 433-438.
10. **Jonquieres A., Roitand D., Lochon P.** Use of empirical polarity parameters to describe polymer-liquid interactions // *J. Appl. Polymer Sci.* – 1994. – Vol. 54. – P. 1673-1684.
11. **Marzec A., Kisielow W.** Mechanism of swelling and extraction and coal structure // *Fuel*. – 1983. – Vol. 62. – № 8. – P. 977-979.
12. **Szeliga J., Marzec A.** Swelling of coal in relations to solvent electron-donor numbers // *Fuel*. – 1983. – Vol. 62. – № 10. – P. 1229-1231.
13. **Макитра Р.Г., Пириг Я.Н.** Количественные обобщения данных по экстракции сапропелитов // *Химия тв. топлива*. – 1993. – № 3. – С. 14-18.
14. **Макитра Р.Г.** Зависимость экстракционной способности растворителей от их физико-химических свойств // *Журн. физ. химии*. – 1983. – Т. 57. – № 40. – С. 2579-2581.
15. **Макитра Р.Г., Фильц Д.Н., Пириг Я.Н., Жуковский В.Я.** Связь свойств растворителей с их экстракционной способностью по отношению к менилитовым сланцам и углей // *Химия тв. топлива*. – 1984. – № 4. – С. 66-72.
16. **Reichard C.** Solvents and solvent effects in organic chemistry. – Wiley-VCH, Verlag, Weinheim, 2003. – 630 p.
17. **Макитра Р.Г., Пириг Я.Н.** Зависимость выхода экстракта торфа от свойств растворителей // *Химия тв. топлива*. – 1991. – № 1. – С. 67-70.
18. **Макитра Р.Г., Пириг Я.Н.** Обобщение данных по набуханию твердых каустобиолитов в растворителях посредством многопараметровых уравнений ЛСЭ // *Химия тв. топлива*. – 1992. – № 6. – С. 11-20.
19. **Majewski D., Lisichi Z., Rybiński W., Skarżyński M.** Supercritical Gas Extraction of Lignite // *Erdöl und Kohle*. – 1983. – Bd. 36. – № 10. – S. 485.
20. **Брык Д.В., Макитра Р.Г., Пальчикова О.Я.** Математическое описание процесса экстракции углей растворителями // *Химия тв. топлива*. – 2005. – № 2. – С. 39-45.
21. **Makitra R., Midyana H., Prystansky R., Vasyutin Ya., Bazylak L.** Computational study of the process of polymer swelling in organic solvents // *J. Phys. Organic Chem.* – 2005. – Vol. 18. – № 5. – P. 825-832.
22. **Макитра Р.Г., Пириг Я.Н.** Растворимость угольных битумов и преасфальтенов в органических растворителях // *Химия тв. топлива*. – 1992. – № 2. – С. 74-83.

Рукопись поступив у редакцию 04.09.2008