

<https://doi.org/10.59911/conf.2023.24>

УДК 550.41

## **МОДЕЛЮВАННЯ ГАЗОГЕНЕРУВАННЯ ТА ПЕРЕРОЗПОДІЛУ ГЕТЕРОАТОМІВ В СТРУКТУРІ ГУМІНОВИХ КИСЛОТ МЕТОДОМ МАКСИМІЗАЦІЇ ЕНТРОПІЇ**

**Яковенко М.Б., Хоха Ю.В.**

*Інститут геології і геохімії горючих копалин НАН України, м. Львів,  
Україна, [myroslavakoshil@ukr.net](mailto:myroslavakoshil@ukr.net), [khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net)*

Нами проведено моделювання процесу газогенерування гуміновими кислотами за допомогою методів рівноважної термодинаміки. Отримані результати добре корелюються з відомими експериментами. Таким чином, термодинамічне моделювання може бути успішно використано для оцінки газогенераційного потенціалу порід.

Ключові слова: газогенерування, гумінові кислоти, формалізм Джейнса, рівноважна термодинаміка, моделювання

## **SIMULATION OF GAS GENERATION AND REDISTRIBUTION OF HETERATOMS IN THE STRUCTURE OF HUMIC ACIDS USING THE ENTROPY MAXIMIZATION METHOD**

**Yakovenko M.B., Khokha Yu.V.**

*Institute of Geology and Geochemistry of Combustible Minerals of NAS of  
Ukraine, Lviv, Ukraine, [myroslavakoshil@ukr.net](mailto:myroslavakoshil@ukr.net), [khoha\\_yury@ukr.net](mailto:khoha_yury@ukr.net)*

We simulated the process of gas generation by humic acids using equilibrium thermodynamics methods. The obtained results correlate well with known experiments. Thus, thermodynamic simulation can be successfully used to estimate the rocks gas generation potential.

Keywords: gas generation, humic acids, Jaynes formalism, equilibrium thermodynamics, simulation

Серед органічних сполук (ОР), що пропонуються як вихідні у газогенерації, є гумінові кислоти, які виявляють в торфі, вугіллі низької метаморфізації, сланцевих породах і т.д. Структура гумінових кислот досліджена в багатьох роботах [1, 2]; встановлено, що вони складаються із з'єднаних карбонільними, алкановими чи етерними містками ароматичних структур, у яких

водень частково заміщений карбоксильними або гідроксильними групами. Серед інших важливих атомарних груп виявлена достатньо велика кількість спиртового гідроксилу.

За основу для розрахунків обрано елементний склад гумінових кислот, медіана за даними для 410 зразків з усього світу [3], значення наводяться у масових відсотках: С – 55,7; Н – 5,0; О – 35,1; N – 3,3; S – 1,1. Оскільки сума масових відсотків у публікації була більша за 100%, у розрахунок введені дані, приведені до 100: С – 55,59; Н – 4,99; О – 35,03; N – 3,29; S – 1,1.

Розрахунок являє собою визначення розподілу 5-ти елементів (С, Н, О, N, S) по 44 групам атомів та 4 газам таким чином, щоб система володіла максимальною ентропією при мінімальній енергії Гіббса.

Адекватність запропонованої моделі реальним геохімічним системам перевірялась за декількома експериментами з піролізу гумінових кислот, екстрагованих зі сланців, керогену та інш. Важливим та принциповим недоліком експериментів з «штучного дозрівання» є відносно великі температури та мала тривалість дослідів. У всіх роботах піроліз починають щонайменше з 200°C або 473 К, що відповідає для ділянок земної кори із середнім тепловим потоком 60 мВт/м<sup>2</sup> глибині 7,5 км.

Фактор температури впливає не тільки на швидкість реакції. Ймовірність проходження різних типів реакцій при деградації ОР залежить не тільки від часу, але й від температури. Енергія активації (E), яка встановлює можливість проходження реакції, є прямою функцією від температури. Зі зростанням температури з'являється можливість проходження реакцій, неможливих за її менших значень. Це суттєво впливає на чистоту експерименту і, фактично, робить неможливим коректне дослідження змін в при температурах менших за 250 °С. Таким чином, для моделювання процесів деградації ОР в умовах низьких температур максимально об'єктивними слід вважати методи термодинаміки.

Результатами наших розрахунків є розподіл атомів, що складають гумінові кислоти, представлений як функція температури для 44 структурних елементів у твердій фазі та 4-х газів.

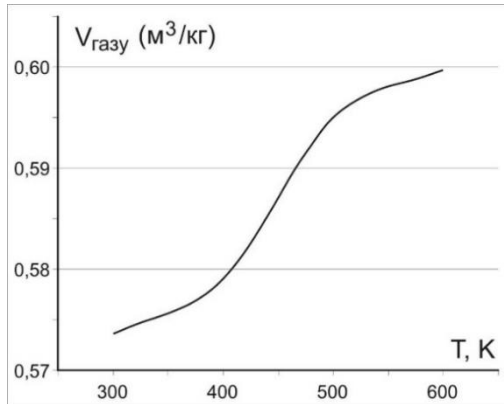


Рис. 1. Газовиділення гумінових кислот, як функція рівноважної температури

Об'єм генерованого газу цілком природно зростає із збільшенням рівноважної температури, як це показано на рис. 1. Крім того, очевидною є тенденція до сповільнення газовиділення із зростанням температури, воно прямує до асимптоти із ймовірним значенням меншим за  $0,65 \text{ м}^3/\text{кг}$ .

Обчислений за умови досягнення термодинамічної рівноваги об'єм газу виявився більшим за експериментальний в 2-2,5 рази. Це явище слід пояснити тим [4], щов експериментах неможливо досягнути рівноважного стану.

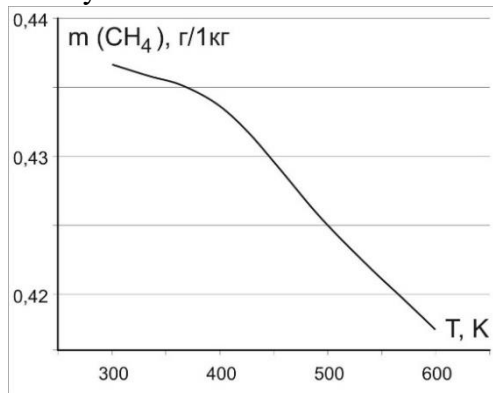


Рис. 2. Виділення метану в рівноважній системі газу-POP

Найбільшими за відсотковим та масовим вмістом компоненти газу були метан та вуглекислий газ. На рисунках 2 та 3 показані тенденції до зміни їхнього виділення у грамах на кілограм гумінової кислоти, залежно від температури.

Введення у розрахункову систему вуглекислого газу внесло суттєві зміни у перерозподіл адитивних складових, порівняно із розрахунком лише твердої речовини. Порівняння із роботою [5] показало, що основним джерелом  $\text{CO}_2$  серед адитивних складових, які містять кисень, є карбоксильна група, тобто відбувається процес декарбоксілізації.

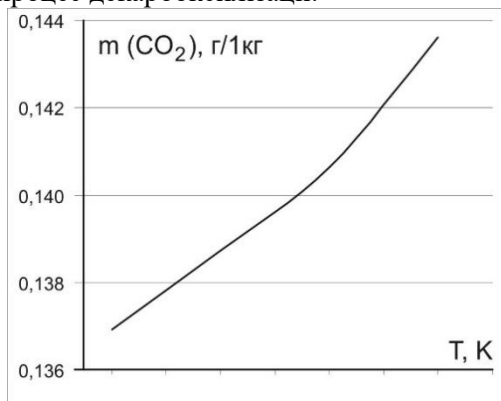


Рис. 3. Виділення вуглекислого газу в рівноважній системі газів-POP

Як в масових одиницях, так і у мольних відсотках, в рівноважній системі кількість метану у 2–2,5 рази перевищує кількість  $\text{CO}_2$ . Водночас, із зростанням температури, спостерігається незначне збільшення об'ємів вуглекислого газу із одночасним зменшенням метану. Експерименти показують дещо інше відношення, за якого метану на початку дослідів у десятки разів менше, ніж  $\text{CO}_2$ . Втім, із часом пропорція змінюється, і вже через 4000 годин відносна кількість метану зрівнюється з вуглекислим газом. Слід чекати, що із часом, ця тенденція триватиме, отже при досягненні рівноваги метану буде більше, ніж  $\text{CO}_2$ , як це показує розрахунок.

Показовими для пояснення впливу температури на склад газів деструкції ОР є аналіз змін, які відбуваються із основними сірковмісними групами та єдиним газом, що містить сірку –

сірководнем (див. рис. 4). Джерелом сірководню на нашу думку є тіолова група. Рисунок 4 демонструє зворотну залежність між концентрацією сірководню та вмістом цієї атомарної групи (-SH)

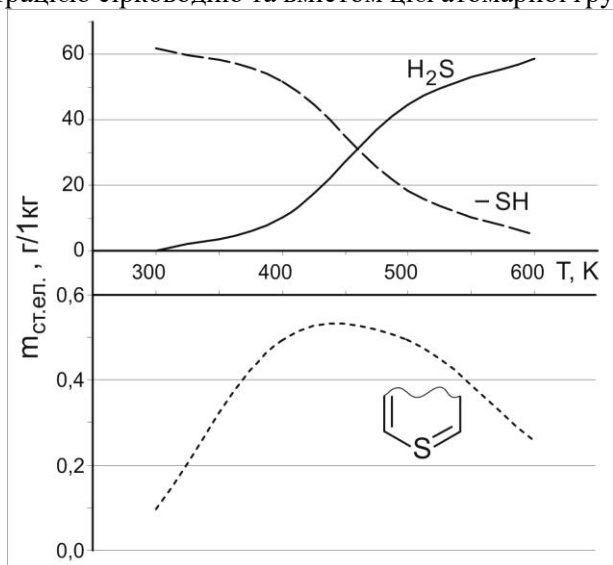


Рис. 4. Зміни у концентрації сірковмісних груп та сірководню, як функція рівноважної температури

Загалом, серед структурних одиниць, що містять сірку, розрахунок проведено для п'яти: циклічної, сульфідної, тіолової, сульфоксидної та сульфонової. Встановлено, що сульфоксидна та сульфонова група практично не представлена в структурі ОР. За умови відсутності в системі сірковмісних газів, зі зростанням температури найшвидше збільшується вміст циклічної сірки – у 40 разів [5].

Однозначно визначитись з джерелом метану серед атомарних груп твердої фази важко, адже серед адитивних складових практично всі містять вуглець та водень. Найбільш очевидною, на перший погляд, є метиленова група –  $\text{CH}_2$ . На нашу думку слід чекати найбільшого внеску в метаногенерацію тих структур, які мають найбільший вміст і, одночасно, не включають в свою структуру гетеро атоми [4]. Серед них в першу чергу слід розглянути алкани та арени. В контексті перерозподілу атомів серед газової фази та груп, що складають алкани і ароматичні

структури, звертає увагу зростання карбонізації твердої фази та зростання її ароматичності.

В початковому складі вміст вуглецю становив 55,6 %. Із зростанням рівноважної температури початкова гумінова речовина втрачає із газом більшу кількість водню та кисню порівняно з вуглецем, вміст якого стабільно зростає і при 600 К сягає практично 80,8 %. Це добре корелюється із спостереженнями метаморфізації вугілля, коли із зростанням температури збільшується вміст вуглецю від торфу до антрациту. Останньою стадією слід вважати графітизацію, коли вміст вуглецю сягає значень, близьких до 100 %.

Із зростанням температури відбувається процес циклізації вуглеводневого компонента, оскільки зростає ступень ароматичності (відношення числа атомів вуглецю в ароматичних кільцях до їх загального числа).

Цей розрахунок добре узгоджується з попередніми дослідженнями [4–6] (Хоха та ін., 2013; Хоха та ін., 2018; Любчак та ін., 2018) та експериментами із аналізу складу органічної частини бурого вугілля в процесі його піролізу [7], проведеними методами ЯМР. Аналогічні дані отримані методами ІЧ-спектрометрії із розкладанням в ряд Фур'є [8].

**Висновки.** Введення газів у систему для розрахунку змін складу геохімічної системи, яка включає в себе у якості протосполуки гумінові кислоти, покращило результати, порівняно із системами без газів. Одержані дані по розподілу атомів серед структурних елементів та газової фази є несуперечливими; вони кількісно і якісно подібні до результатів експериментів з піролізу гумінових кислот, керогену різних типів та модельних сумішей і речовин. Таким чином, можна стверджувати, що використання формалізму Джейнса можна успішно застосувати для встановлення структурних змін твердої фази та об'ємів газовиділення і складу газів, які генеруються ОР при зміні геологічних умов – зануренні та піднятті, що супроводжується корекцією термобаричних умов.

## Перелік використаної літератури

1. Yonebayashi K., Hattori T. Chemical and biological studies on environmental humic acids: I. Composition of elemental and functional groups of humic acids. *Soil Science and Plant Nutrition*. 1998. № 34(4). P.571–584. <https://doi.org/10.1080/00380768.1988.10416472>
2. Tsutsuki K., Kuwatsuka S. Chemical studies on soil humic acids: II. Composition of oxygen-containing functional groups of humic acids. *Soil science and plant nutrition*. 1978. № 24(4). P.547–560. <https://doi.org/10.1080/00380768.1978.10433134>
3. Rice J.A., MacCarthy P. Statistical evaluation of the elemental composition of humic substances. *Organic Geochemistry*. 1991. № 17(5). P. 635–648. [https://doi.org/10.1016/0146-6380\(91\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0146-6380(91)90006-6)
4. Хоха Ю.В., Любчак О. В., Яковенко М.Б. Вплив температурного режиму на газогенераційний потенціал гумінових кислот органічної речовини. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2018. № 3–4(176–177). С. 49–63.
5. Любчак О.В., Хоха Ю.В., Яковенко М.Б. Співвідношення структурних елементів вуглеводневої складової аргілітів Східних Карпат за формалізмом Джейнса. *Вісник Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, серія "Геологія. Географія. Екологія"*. 2018. № 49.С. 83–94. <https://doi.org/10.26565/2410-7360-2018-49-07>
6. Любчак О., Хоха Ю., Храмов В. Термодинамічна модель будови органічної речовини вугілля за його елементним складом. *Геологія і геохімія горючих копалин*. 2013. № 1–2(162–163). С. 71–78.
7. Lin X., Wang C., Ideta K., Miyawaki J., Nishiyama Y., Wang Y., Mochida, I. Insights into the functional group transformation of a Chinese brown coal during slow pyrolysis by combining various experiments. *Fuel*. 2014. № 118. P. 257–264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.10.081>
8. Xin H.H., Wang D.M., Qi X.Y., Qi, G.S., Dou, G.L. Structural characteristics of coal functional groups using quantum chemistry for quantification of infrared spectra. *Fuel processing technology*. 2014. № 118. P. 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.09.011>