

<https://doi.org/10.51301/ejsu.2022.i1.09>

On the issue of thermal destruction of coal matter

L.F. Mullagaliyeva*, S.K. Baimukhametov, V.S. Portnov, V.M. Yurov

Karaganda technical university, Karaganda, Kazakhstan

 *Corresponding author: m_liliva88@mail.ru

Abstract. The proposed article provides a model of the thermodynamic properties of coal matter and coal methane. It is shown that methane in the Karaganda coal basin is present mainly in the form of a solid solution. It is necessary to energetically influence the solid solution of coal methane itself and bring it to destruction with the release of methane. It was found that due to the greater number of gas molecules or more volatile substances, the activation energy, on the contrary, decreases. It is shown that the lower the Gibbs energy of the carbohydrate, the lower the activation energy for the decomposition of methane coal. It was found that the activation energy is numerically equal to the molar mass of coal, the expression for which has been recently obtained. The final conclusion is that in order to extract methane from unloaded coal seams, where methane is in a solid solution state, it is necessary to supply energy to the coal seam in order to heat this seam to a temperature of 35°C, when the methane is free. According to Kazakh researchers, the most effective way to heat coal is a method based on the action of a high-voltage electromagnetic field on a coal seam.

Keywords: coal seam, methane, solid solution, temperature, pressure, crack, pores, molecule.

1. Введение

На сегодняшний день установлено, что метан в Карагандинском угольном бассейне присутствует, в основном, в форме твердого раствора (таблица 1).

Горные работы на шахтах Карагандинского угольного бассейна проводятся на глубине 500 м и более, где угольные пласты обладают почти нулевой метанодоступностью. Поэтому газоотдача из неразгруженных, полученных за счет бурения скважин в угольных пластах, также минимальна.

Таблица 1. Формы существования метана в Карагандинском угольном бассейне

Нахождение метана в угле	Форма нахождения метана	Количество метана, %
Макропоры, микротрещины, дефекты угольного вещества в условиях техники и природы.	Свободный	2-12
На поверхности угольных пластов, включая пористость, дефектность пластов, межблочность и прочие дефектные структуры.	Адсорбированный	8-16
В молекулярном и надмолекулярном пространстве структуры угля.	Твердый углеметановый раствор	70-85
На дефектах угольных кристаллов.	Химически сорбированный метан	1-2
Клатрапоподобные структуры и их дефекты.	Твердый раствор внедрения	1-3

Это связано с тем, что твердый раствор метана не отдает газ без его деструкции. Следовательно, чтобы

извлекать метан из угольных пластов, необходимо энергетически воздействовать на сам твердый раствор углеметана и приводить его в разрушение с выделением метана [1-5].

В предложенной статье мы дадим свою модель термодинамических свойств угольного вещества и углеметана.

2. Основная часть

Термическая деструкция угольного вещества. Вкладывание в термическую деструкцию угля такое понятие, как химическую реакцию его разложения за счет теплоты в отсутствии воздуха, будет оправдано, если его рассматривать как изобарно-изотермический потенциал с энергией Гиббса. Этот термодинамический потенциал для всех углеводородов от увеличения температуры обычно уменьшается. Он также уменьшается с ростом его молярной массы. Он также зависит от величины силы химической связи. За показатель термической устойчивости угольного вещества экспериментально принимают выход летучих веществ, причем, тем он меньше, то, чем устойчивее по температуре уголь. Термическая устойчивость возрастает в ряду: бурой уголь → каменный уголь → антрацит. Для разных углей, которые отличаются петрофизическими характеристиками, отличаются и начало газовыделения при разных температурах: фюзенит - 390°C, витринит - 335°C, экзинит - 250°C. Экспериментально на газовыделение летучих веществ сильно влияет скорость роста температуры при термическом превращении угольного вещества, причем эту кинетику можно описать простой формулой:

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n, \quad (1)$$

где k – константа скорости; n – порядок реакции; τ – время.

Константа скорости связана с температурой и выражается законом Аррениуса:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{E}{RT}}, \quad (2)$$

где E – энергия активации; k_0 – предэкспоненциальный множитель; T – температура эксперимента. Скорость реакции при изотермических условиях:

$$-\frac{dc}{dt} = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^n. \quad (3)$$

При постоянной скорости нагрева вводят множитель b (скорость нагрева) – $b = dT/dt$. Тогда для неизотермического процесса имеем:

$$-\frac{dc}{dT} = \frac{k_0}{b} \cdot e^{-\frac{E}{RT}} \cdot c^n. \quad (4)$$

Для характеристики механизма реакции необходимо знать: E , k_0 , n . Эти параметры определяются на основании экспериментальных данных. Необходимо помнить, что весь процесс деструкции угольного вещества так просто нельзя описать одним уравнением, причем мономолекулярным превращением. Причем, в наличие множество подобных уравнений, достаточно упомянуть Фитцджеральда, Ван-Кревелена, Резника, Мочалова и других. У всех их одна общая точка зрения, что процесс термической деструкции угля осуществляется путем отщепления молекул и образования их радикалов за счет температурного усиления колебательного движения молекул. Этот процесс описывается как радикально-цепной механизм.

Деструкция полимера (угольного вещества) возникает не только при нагревании, но и при механическом воздействии – механодеструкция; при облучении светом – фотодеструкция; при облучении ионизирующим излучением – радиационная деструкция; с участием воды – гидролитическая деструкция; с участием бактерий и микроорганизмов – биологическая деструкция.

Мы будем рассматривать молекулы газа в угле как не взаимодействующие частицы, которые присутствуют в термостате. Диссипативные процессы с вероятностью P соответствуют квантовым переходам взаимодействия молекул с термостатом, в отличие от взаимодействия с внешним полем с вероятностью F . Процессы диссипации приводят к тому, что отклик системы на внешнее поле всегда меньше поля первичного. Это говорит о том, что распад твердого раствора углеметана при действии внешнего воздействия со стороны тепла, механики и т.д. представляет собой необратимый процесс. Используя наши работы [6,7], для вероятности процессов диссипации имеем:

$$P = \frac{2\Delta S}{kT} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/\bar{N}}{kT}\right\}, \quad (5)$$

где ΔS – энтропия в процессе диссипации; E_m – энергия основного состояния молекул; τ – время релаксации.

Выражение (5) по форме совпадает с уравнением (2), но в нашем случае энергия активации реакции распада (деструкции) угольного вещества приобретает более прозрачный физический смысл. Запишем выражение для энергии активации:

$$\dot{A}_{\text{адо}} = \frac{E_m - G^0/c}{kT}. \quad (6)$$

В уравнении (6) мы заменили \bar{N} на c , т.е. число молекул на их концентрацию. Из уравнения (6) следует, что энергия активации зависит от нескольких параметров: энергии связи молекул E_m (для нескольких сортов молекул она различна, т.е. мы имеем набор молекулярных уровней энергии); концентрации молекул; энергии Гиббса; температуры.

В нашей модели не взаимодействующих частиц и с учетом аддитивности энергии Гиббса, мы будем иметь:

$$G^0 = c_1 G_1^0 + c_2 G_2^0 + \dots + c_n G_n^0, \quad (7)$$

$$c = c_1 + c_2 + \dots + c_n,$$

$$E_m = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$

Очевидно, что у каждого сорта молекул имеется своя энергия активации:

$$E_{\text{адо}i} = \frac{E_{mi} - G_i^0/c_i}{kT}. \quad (8)$$

Все это приводит к селективному процессу термической деструкции угля и функции газовой выделенности в виде ступенек (рисунок 1).

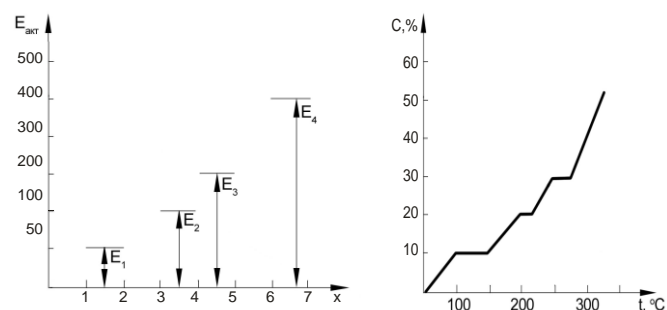


Рисунок 1. Энергия активации молекул твердого раствора углеметана и газовыделение при различной температуре: а) энергии активации молекул угольного вещества; б) функция газовыделения из угольного вещества

Формулы (7) и (8) показывают, что из-за большого количества молекул газа или большого количества летучих веществ, энергия активации, наоборот, уменьшается. Это означает, что энергию активации термического превращения твердого раствора углеметана можно представить в виде:

$$\dot{A}_{\text{адо}} = \frac{200 - G^0/c}{kT}. \quad (9)$$

Обозначим среднюю энергию связи метана с углем через $E_m = 200$ кДж/моль. Температурная зависимость энергии активации углеметана показана на рисунке 2.

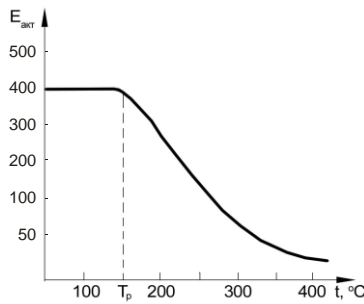


Рисунок 2. Схематическое изображение температурной зависимости энергии активации распада углеметана

Распад твердого раствора углеметана начинается при температуре $T = T_p$. Для углей ряда метаморфизма в работе [8] методом дериватографии определялись значения энергии активации, которые оказались примерно одинаковыми – около $E_{акт} = 0.65$ кДж/моль. Выше мы уже отмечали различие температур начала газовыделения, например, самая высокая у фюзенита (390°C), витринита (335°C), экзинита (250°C) или $T_{cp} = 325^\circ\text{C}$. Тогда в формуле (9) $kT \approx 825 \cdot 10^{-23}$ Дж K^{-1} .

Подставляя все численные оценки, мы получим: $G^0/c = 200-536 \cdot 10^{-23}$. Ясно, что второй член правой части пренебрежимо мал. Вновь обозначая энергию связи (или энергию распада) через E_m , мы получаем очень интересное соотношение:

$$\frac{G^0}{c} = E_m \tag{10}$$

Энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводорода. Преобразуем последнее выражение еще раз:

$$\frac{G^0}{c} = \frac{\sigma \cdot S}{c} = M = E_m \tag{11}$$

Здесь σ - поверхностная энергия угля ($\text{Дж}/\text{м}^2$), S - площадь угля (м^2), c - концентрация молекул угля (моль). Итак, мы получили, что энергия активации численно равна молярной массе угля, выражение для которой получено недавно [9]:

$$M_{100} = 130.385 \cdot C - 1.941 \cdot O - 14042 \cdot f_e + 461.909 \cdot N \tag{12}$$

где M_{100} - молекулярная масса на 100 атомов углерода, C , O - содержание в топливе углерода и кислорода соответственно по данным элементного анализа, f_e - показатель степени ароматичности органической массы угля, N - число парамагнитных центров.

Константа скорости реакции распада углеметана приобретает совершенно другой физический смысл:

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{1}{RT}} \tag{13}$$

Здесь молекулярная масса угля, содержит также и летучие компоненты. Чтобы почувствовать разницу в углях, а точнее в ее марках, просчитаем по формуле (12) для них молярную массу (таблица 2).

Отличия у всех марок угля по молярной массе оказываются значительным. Таблица 1 показывает, что молярная масса у бурых углей больше молярной массы у антрацита, где степень метаморфизма выражена сильнее.

Таблица 2. Молярная масса разных марок углей

Марка угля	Молярная масса, г/моль	Марка угля	Молярная масса, г/моль
Бурые Б	1575	Коксовые К	1351
Длиннопламенные Д	1578	Отощено-спекающие ОС	1340
Газовые Г	1448	Тощие Т	1332
Жирные Ж	1400	Антрациты А	1310

Сделаем еще одно замечание. В работе [10] показано, что интервал температур от 30 до 35°C является критическим для удельной теплоемкости углей и весьма существенным для протекания химических процессов, поскольку при температуре ниже 30°C не все степени свободы термического колебательного движения осуществляются атомами углерода и соответствующими радикалами. В этом случае заторможены валентные колебательные движения, которые требуют возбуждения как колебательного движения ядер, так и обобщенной электрической оболочки. Кроме того, для течения химического процесса в твердом теле требуется не только изменение положения атомов и радикалов, но и переключения или разрывы связей, для чего надо сконцентрировать на связях термическую энергию. По мнению авторов работы [10] метан образуется в угле за счет реакции в твердом растворе (взято из донецких угольных пластов): $C_{58}H_{40}O_6N(1) \rightarrow C_{56}H_{32}O_6N(2) + 2CH_4$. Молярная масса угля 1 равна 846 г/моль, молярная масса угля 2 равна 814 г/моль, т.е. изменение молярной массы составляет 2.1% .

Отсюда следует вывод, что для извлечения метана из неразгруженных угольных пластов, где метан находится в состоянии твердого раствора, необходимо в угольный пласт подвести энергию, чтобы нагреть этот пласт до температуры 35°C , когда метан будет свободным. Обсудим этот вопрос. Если в пробуренную угольную скважину нагнетать с помощью насоса среду (даже воздух) под давлением, то будет происходить нагрев пласта по схеме, изображенной на рисунке 3 и в таблице 3 [11].

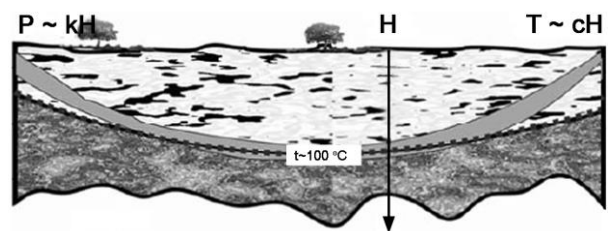


Рисунок 3. Схема, поясняющая распределение нагрузок (давления и тепла) на пласт при погружении его на глубину [11]

Таблица 3. Баротермическая обстановка в угольном пласте при изменении глубины его залегания [11]

Глубина, Н, км	Давление, РН, атм. РН=Р _{атм.} +δ Н; при δ = 2.5 т/м ³	Температура, ТН, °С ТН=Т _h +Г (Н-h); при Т _h = 18 °С	Марки углей
1	251	48	Б
2	502	78	Б, Д
3	753	108	Г, Ж
4	1004	138	Ж, К
5	1255	168	К, ОС
6	1505	198	Т, ПА
7	1757	228	ПА

Таким способом можно нагреть угольный пласт до температур $T > 35^{\circ}\text{C}$ и вызвать распад твердого раствора и извлечение метана. По мнению нашего казахстанского исследователя Ермагамбет Б.Т. доступ к пласту можно осуществлять через скважины, а нагрев пласта с помощью одной из методик: неполным окислением самого угля [12], нагрев за счет теплопроводности [13,14], нагрев за счет электрического тока [15-17].

По мнению казахстанских исследователей наиболее эффективным способом нагрева углей является способ, основанный на действии на угольный пласт электромагнитным полем высокого напряжения [18].

3. Заключение

Текущее состояние работ в Карагандинском угольном бассейне на сегодня таково:

- пробурено 8 вертикальных скважин, в т.ч: 5 опытно-эксплуатационных и 3 геологических скважины;
- проведены гидроразрыв пласта (ГРП) на 3-х скважинах, плазменно-импульсное воздействие (ПИВ) на 2-х скважинах;
- оба воздействия не принесли результата, поскольку твердый раствор углеметана не удалось разрушить;
- в перспективе использование перечисленных выше методик, особенно метода [18].

Литература / References

- [1] Baymukhametov, S.K. (2006). Problems of safe mining of coal from seams with high gas content. *Karaganda*
- [2] Ulyanova, E.V., Malinnikova, O.N., Pashichev, B.N. & Malinnikova, E.V. (2019). Microstructure of fossil coals before and after gas-dynamic phenomena. *Physical and technical problems of mining*, (5), 10-17
- [3] Malashkina, V.A. (2020). Monitoring the efficiency of the coal mine degassing system - the basis for the safe work of miners. *Mining information and analytical bulletin*, 6-1, 38-45. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-61-0-38-45>
- [4] Mazina, I.E., Stel'makhov, A.A. & Mullagalieva, L.F. (2020). Modeling of the stress-state longwall face during coal mining with the technology of roof management complete drop and stowing. *Mining information and analytical bulletin*, (6-1), 99-106. <https://doi.org/10.25018/0236-1493-2020-61-0-99-106>
- [5] Baimukhametov, S.K., Imashev, A.Zh., Mullagaliev, F.A., Mullagalieva, L.F. & Kolikov, K.S. (2021). Problems of mining gas-bearing and hazardous by sudden outbursts of coal seams with low permeability in the Karaganda coal basin. *Mining information and analytical bulletin*, (10-1), 124-136. https://doi.org/10.25018/0236_1493_2021_101_0_124
- [6] Portnov, V.S., Yurov, V.M. (2004). Relationship of magnetic susceptibility of magnetite ores with thermodynamic parameters and iron content. *Izvestiya vuzov. Gornyi zhurnal*, (6), 122-127
- [7] Yurov, V.M. (2005). Thermodynamics of luminescent systems. *Bulletin of KSU, series physics*, 2005, 3(39), 13-15
- [8] Shevkopyas, V.N., Butuzova, L.F. & Lyashchuk, S.N. (2008). The relationship of the effective activation energy of the process of thermal decomposition of solid fuels with the dynamics of weight loss. *Issues of Chemistry and Chemical Technology*, (2), 116-120
- [9] Moskalenko, T.V., Mikheev, V.A. & Vorsina, E.V. (2018). Mathematical model for calculating the molecular weight of coal. *Modern high technologies*, (10), 82-86. <https://doi.org/10.17513/snt.37199>
- [10] Bulat, A.F., Skipochka, S.I. & Palamarchuk, T.A. (2009). Physicochemical model of coal bed methane generation. *Dopovidi of the National Academy of Sciences of Ukraine*, (11), 53-59
- [11] Sobolev, V.V., Polyashov, A.S. & Tarasenko, V.G. (2008). Changes in electrical characteristics of coals under the influence of pressure and temperature. *Naukoviy visnik NSAU*, (8), 51-55
- [12] Kreinin, E.V. (2016). Unconventional hydrocarbon sources. New technologies and their developments. M.: *Prospect*
- [13] Van Meurs, P., De Rouffiguan, E.P., Vinegar, H.J. & Lucid, M.F. (1989). Conductively heating a subterranean oil shale to create permeability and subsequently produce oil, U.S. *Patent §4 886 118*
- [14] Kalmar Nicolas. (1984). In situ recovery oil from oil shale, U.S. *Patent §4 444 258*
- [15] Passey, Q.R., Thomas, M.M. & Bohacs, K.M. (2001). Method for production of hydrocarbons from organic-rich rock, U.S. *Patent §6 918 444*
- [16] Harris, C.K., Sandberg, C.L. & Winigar, H. (2008). Temperature-limited heaters used to heat subterranean formations, U.S. *Patent §011 007*
- [17] Fowler, T.D., Sandberg, C.L., Sheber, W. & Winigar, H. (2009). In-situ Conversion Method Using Closed Loop Heating System, U.S. *Patent §011 905*
- [18] Kassenova, Zh.M., Yermagambet, B.T., Remnev, G.E., Martemyanov, S.M., Bukharkin, A.A. & Nurgaliyev, N.U. (2020). Simulation of subterranean heating of coal by passing electrical current through electrothermal breakdown channel. *News of the Academy of sciences of the Republic of Kazakhstan*, 3(441), 16-23. <https://doi.org/10.32014/2020.2518-170X.49>

Көмір затының термиялық деструкциясы туралы мәселеге

Л.Ф. Муллағалиева*, С.К. Баймұхаметов, В.С. Портнов, В.М. Юров

Қарағанды техникалық университеті, Қарағанды, Қазақстан

*Корреспонденция үшін автор: m_liliya88@mail.ru

Аңдатпа. Ұсынылып отырған мақалада көмір затының және көмір метанының термодинамикалық қасиеттерінің моделі берілген. Қарағанды көмір бассейнінде метан негізінен қатты ерітінді түрінде болатыны көрсетілген. Көмір метанының қатты ерітіндісінің өзіне энергетикалық әсер етіп, оны метанның бөлінуімен жойылуға дейін жеткізу қажет. Газ молекулаларының немесе ұшқыш заттардың көп болуына байланысты активтену энергиясы, керісінше,

төмендейтіні анықталды. Көмірсудың Гиббс энергиясы неғұрлым төмен болса, метан көмірінің ыдырауының активтену энергиясы соғұрлым төмен болатыны көрсетілген. Активтену энергиясы көмірдің молярлық массасына сан жағынан тең екені анықталды, оның өрнегі жақында алынған. Қорытынды қорытынды: метан қатты ерітінді күйінде болатын жүксіз көмір қабаттарынан метан алу үшін, метан пайда болған кезде осы қабатты 35°C температураға дейін қыздыру үшін көмір қабатын энергиямен қамтамасыз ету қажет. тегін. Қазақстандық зерттеушілердің пікірінше, көмірді жылытудың ең тиімді жолы – көмір қабатына жоғары вольтты электромагниттік өрістің әсер етуіне негізделген әдіс.

Негізгі сөздер: көмір қабаты, метан, қатты ерітінді, температура, қысым, жарықшақ, кеуектер, молекула.

К вопросу о термической декструкции угольного вещества

Л.Ф. Муллағалиева*, С.К. Баймухаметов, В.С. Портнов, В.М. Юров

Карагандинский технический университет, Караганда, Казахстан

*Автор для корреспонденции: m_liliya88@mail.ru

Аннотация. В предложенной статье дается модель термодинамических свойств угольного вещества и углеметана. Показано, что метан в Карагандинском угольном бассейне присутствует, в основном, в форме твердого раствора. Необходимо энергетически воздействовать на сам твердый раствор углеметана и приводить его в разрушение с выделением метана. Обнаружено, что из-за большего количества молекул газа или большего количества летучих веществ, энергия активации, наоборот, уменьшается. Показано, что энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводорода. Получено, что энергия активации численно равна молярной массе угля, выражение для которой получено совсем недавно. Окончательно следует вывод, что для извлечения метана из неразгруженных угольных пластов, где метан находится в состоянии твердого раствора, необходимо в угольный пласт подвести энергию, чтобы нагреть этот пласт до температуры 35°C, когда метан будет свободным. По мнению казахстанских исследователей наиболее эффективным способом нагрева углей является способ, основанный на действии на угольный пласт электромагнитным полем высокого напряжения.

Ключевые слова: угольный пласт, метан, твердый раствор, температура, давление, трещина, поры, молекула.