

УДК 622.02

ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЫ УГЛЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ СТЕПЕНИ МЕТАМОРФИЗМА

Есин Д. Д., Голошумов Д. Е., Занин А. А., студенты ГОc-191, I курс
Шепелева С. А., к.т.н., доцент
Научный руководитель: Дырдин В. В., д.т.н., проф., зав. каф. физики
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева
г. Кемерово

Природа газодинамических явлений сложна и на их формирование оказывает влияние множество факторов. Успешное решение задачи прогноза вида газодинамического явления, кроме реализации традиционных путей, должно основываться на результатах изучения возможных связей молекул метана с твердым углеводородом, процессов разрыва (деструкции) межатомных связей угольного вещества с освобождением молекул метана.

Метан – самый распространенный газ среди газов, которые содержатся в угольных пластах, является самым восстановленным из углеводородов с минимальным уровнем свободной энергии ($F = 2,9$ кДж/моль) и минимальным значением энталпии ($H = 4,3$ кДж/моль). Это исключает возможность химического взаимодействия метана с углем. Критическая температура метана $T = 190,5$ К, следовательно, в угольных пластах метан не может находиться в жидким и твердом состояниях [1]. Существование газовой фазы метана ограничивается трещиноватостью угольных пластов и объемным содержанием крупных и переходных пор. Диаметр микропор угля близок к размеру диаметра молекул газа, поэтому они не могут содержать большое количество газа.

Кристаллическая решетка угля представляет собой графитоподобные сетки (рис. 1а), состоящие из шестиугольных ароматических колец. Дипольный момент углей зависит от количества функциональных групп, содержащихся в «бахроме» макромолекулы угля, их концентрации и места расположения на поверхности. В. И. Касаточкиным была предложена схема углеродных сеток с боковыми цепями (рис. 2 б). Через боковые цепи сшиваются углеродные сетки соседних 20 «кристаллитов», в результате чего угольное вещество имеет полимерную природу. Структурной единицей данного полимера является плоская гексагональная атомная сетка циклически полимеризованного углерода с боковыми цепями линейно полимеризованного углерода, несущими разнородные радикалы и боковые группы, но детально не описывает и не характеризует алифатические и функциональные группы, имеющие важное значение при формировании физико-химических свойств угля [2]. В

угле отсутствуют области трехмерной упорядоченности атомов углерода в виде кристаллической решетки графита.

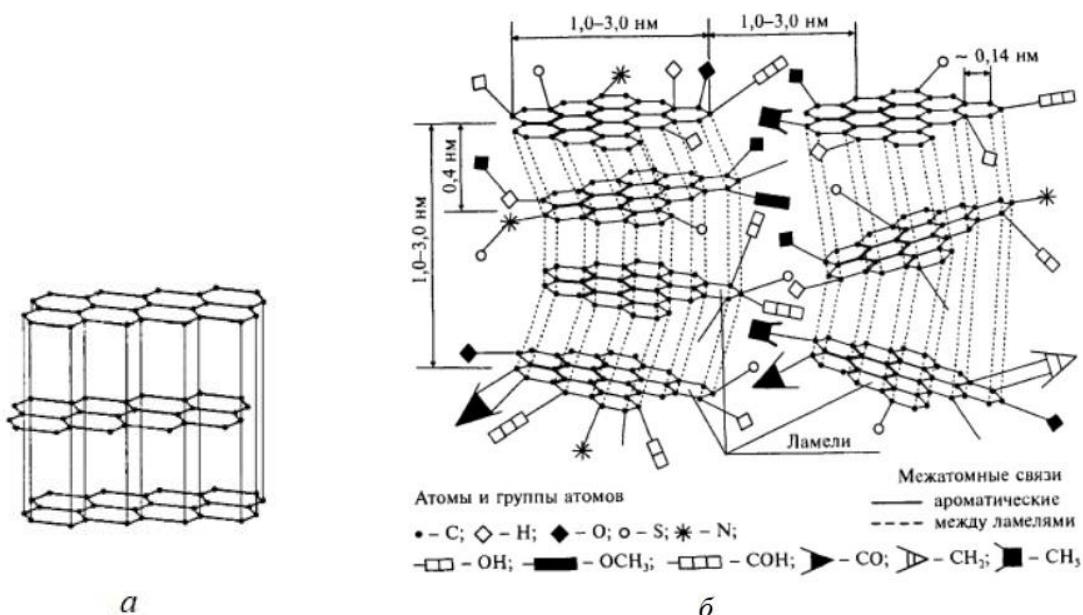


Рис. 1 – Строение кристалла угля
а - общий вид; б – молекула угольного вещества по Касаточкину

Для разных функциональных групп энергия диполь-дипольного взаимодействия будет различной. Методом ЯМР-спектроскопии установлен вклад содержания углерода в структурных фрагментах ароматических колец [3]. На основе этих данных было рассчитано процентное содержание структурных фрагментов в углях разных марок (табл. 1).

Содержание функциональных групп в бахроме
макромолекул углей разных марок

Таблица 1

Структурные фрагменты	Дипольный момент, D	Содержание, %		
		Д	К	ОС
CH ₃ -	0,43	2,55	4,42	4,77
CH ₂ =	0	41,84	13,76	13,78
OCH ₃	1,28	3,08	-	-
C-H	0,40	48,37	77,42	79,50
C-O	0,86	3,52	4,38	1,94
COOH	1,63	0,64	-	-

Поры угля заполнены не «свободным» газом, а сорбированным, молекулы которого сближены до расстояний, соизмеримых с размерами самих молекул (расстояния между молекулой газа и внутренней поверхностью пор угля примем равным эффективному диаметру молекулы метана 0,41 нм). Бы-

ли рассчитаны значения напряженности поля, создаваемого поровой поверхностью углей марок Д, К и ОС (табл. 2).

Расчет напряженности поля, создаваемого дипольной группой на расстоянии r от нее, производился по формуле:

$$E = \frac{2\mu}{4\pi\epsilon_0 r^3},$$

где μ – дипольный момент, Кл·м; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – электрическая постоянная; r – расстояние от полярной группы, м.

Напряженность поля углей разных марок

Таблица 2

Марка угля	Напряженность, $\cdot 10^6$, В/м				
	1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	5 слой
Д	248	31	10	4	2
К	319	40	12	5	3
ОС	309	39	11	5	3

Данные ЯМР-спектроскопии, возможно, не точны, так как в работе [4] описывается эксперимент по изучению влияния электростатического поля на сорбционную метаноемкость углей. Для чего методом сорбционных весов Мак-Бена на вакуумной установке изучалась равновесная сорбция и десорбция метана фракцией угля 0,25 – 0,50 мм для трех пластов Кузбасса разной стадии метаморфизма в статическом электрическом поле. Оказалось, что для образцов углей марки Д и КЖ сорбция метана в электростатическом поле значительно выше, чем без него. А при вакуумировании этих углей в них оставался метан, количество которого различно для разных марок угля и уменьшается с возрастом угля: для марки Д – 2,54 мг/г, марки КЖ – 2,26 мг/г, марки Т – 0 мг/г.

Это может быть связано с тем, что у молекулы метана под влиянием внешнего электрического поля, создаваемого угольным веществом, появляется наведенный дипольный момент, вследствие чего она поляризуется и проникает в ультратонкую структуру угля и блокируется там постоянными диполями.

Наведенный дипольный момент, который приобретает молекула метана в электростатическом поле угля был рассчитан по формуле:

$$\mu_{\text{инд}} = \alpha E,$$

где $\alpha = 2,6 \text{ \AA}^3$ – поляризуемость молекулы метана, м³; E – напряженность внешнего поля, В/м.

Далее была рассчитана сила ориентационного взаимодействия поляризованной молекулы метана с угольной бахромой макромолекулы угольного вещества (табл. 3). Силы, действующие в системе при вакуумировании угольных пластов представлены в таблице 4.

Силы, действующие со стороны поля углей
на молекулы метана

Таблица 3

Марка угля	Сила (послойно), Н				
	1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	5 слой
Д	$16 \cdot 10^3$	2	0,01	$0,24 \cdot 10^{-3}$	$13,1 \cdot 10^{-6}$
К	$44 \cdot 10^3$	5	0,03	$0,65 \cdot 10^{-3}$	$35,9 \cdot 10^{-6}$
ОС	$39 \cdot 10^3$	5	0,02	$0,58 \cdot 10^{-3}$	$31,8 \cdot 10^{-6}$

Силы, действующие на молекулы метана при вакуумировании
угольных пластов

Таблица 4

Давление в системе, кПа	50,7	13,3	1,3	0,1	$1,3 \cdot 10^{-4}$
Сила, Н	99,5	26,1	2,6	0,2	$0,26 \cdot 10^{-3}$

Сопоставляя таблицы 3 и 4, а также рассчитывая количество молекул метана, находящихся в поровом пространстве углей, можно сделать вывод, что из углей марки Д невозможно извлечь 38% газа, находящегося в сорбированном состоянии с поровой поверхностью угля; из углей марки К – 20 %; из углей марки ОС – 5 %.

Список литературы:

1. Эттингер, И.Л. Растворы метана в угольных пластах / Химия твердого топлива. – № 4. – 1984 г. – С. 28 – 35.
2. Касаточкин, В. И. Строение и свойства природных углей / В. И. Касаточкин, Н. К. Ларина. – М.: Недра, 1975. – 405 с.
3. Журавлева Н. В., Хабибулина Е. Р., Исмагилов З. Р. И др. Изучение взаимосвязи строения ископаемых углей и содержания в них полициклических ароматических углеводородов// Химия в интересах устойчивого развития. 2016. Т. 24. С. 355.
4. Тарасов Б. Г., Дырдин В. В., Панасейко С. П. Электроадсорбционный эффект в ископаемых углях Кузбасса // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. 1974. № 6. С. 98-100.