

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ СПОСОБ УПРАВЛЕНИЯ СОСТОЯНИЕМ УГЛЕПОРОДНОГО МАССИВА И ПУТИ ЕГО СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ

д.т.н. Маевский В.С., к.т.н. Маевский О.В. (Отделение физико-технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

Нами ранее было установлено, что при взаимодействии с углем растворы ПАВ растворяют свободный газ, находящийся в угле и способствуют десорбции газа со стенок микропор и трещин. Кроме того молекулы ПАВ и воды участвуют в процессе проращивания тупиковых частей микротрещин и взаимодействуют с активными центрами угольного вещества, сорбируясь на них.

Поверхностно-активное вещество можно представить как донорно-акцепторный ассоциат, по-разному взаимодействующий с другими ассоциированными субстратами. В этом случае ПАВ является также и химически-активным веществом, вступающим в химическое взаимодействие и вызывающим структурную перестройку поверхности угля.

Вполне естественно при этом будет происходить изменение концентрации растворов ПАВ, поскольку они являются более активными в сравнении с молекулами воды и более интенсивно уходят из раствора, понижая его концентрацию.

Для определения характера и параметров процесса изменения концентрации ПАВ были выполнены эксперименты на образцах угля марки Ж, отобранных на пласте тз ш. им. Дзержинского ПО "Дзержинскуголь" гор. 1021 м.

Нижняя граница диапазона измеряемых концентраций ПАВ колеблется в интервале 0,01-1,1 мг/л. Верхний предел определяемых концентраций в растворах всех типов составляет 10 г/л. Для химического анализа был использован достаточно быстрый фотометрический метод [1] с индикатором метиленовым синим. Однако следует отметить, что применение в "чистом виде" инструментального метода для определения ПАВ из-за сложного состава поверхностно-активного вещества не является достаточно точным. Поэтому использовали гибридные методы с применением различных схем выделения и концентрирования ПАВ. Прямой фотометрический метод определения оказался недостаточно чувствительным, поэтому был использован экстракционно-фотометрический [1].

Основной компонент сульфанола (алкилбензолсульфонат натрия на основе альфа-олефинов) образует с индикатором метиленовым синим окрашенные ионные ассоциаты, экстрагируемые из водной среды органическими растворителями (например, хлоро-

формом). Эта методика определения принята в качестве стандартной. Колориметрирование производилось на фотокалориметре ФЭК-57 при длине волны 652 нм.

Условия определения: экстракция хлороформом при pH=1-11 и последующей обработкой экстрактов из щелочной среды кислотным раствором метиленового синего и измерение оптической плотности при 652 нм. Концентрацию контролируемых компонентов активной основы ПАВ изменяли в диапазоне от 0,01 мг/л до 5 г/л.

Результаты экспериментальных исследований приведены в табл. 1 и рис. 1.

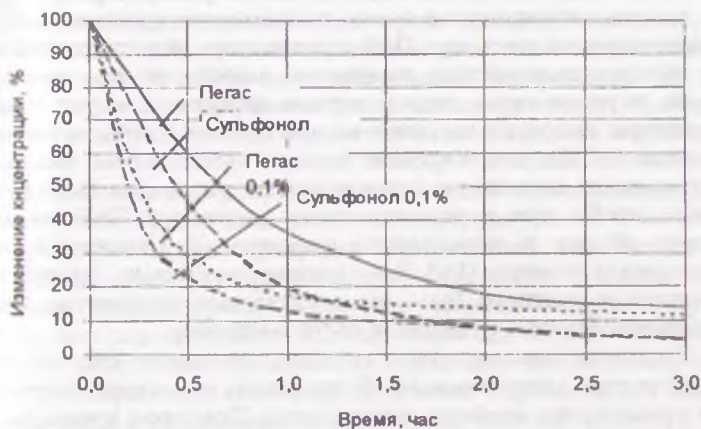


Рис. 1. Кинетика изменения концентрации ПАВ в растворе.

Таблица 1. Экспериментальные данные по определению концентрации ПАВ

Время, мин	0	10	20	30	40	50	60	70	90	120	150
Концентрация, г/л	5,00	4,98	4,87	3,51	2,02	1,84	1,60	1,51	1,00	0,83	-
Концентрация, г/л	1,00	0,90	0,83	0,75	0,63	0,58	0,31	0,24	0,10	0,05	0,02

Из рис. 1 видно, что наиболее интенсивное (до 70% общего объема) количество увлажняющего раствора поглощается в первые 30-40 мин для концентрации ПАВ 0,5% и в первый час - для концентрации 0,1%. Т.е. для обеспечения эффективности использования всего объема ПАВ резонно в течение 30-40 минут закачивать раствор большей концентрации (0,5%), а затем - раствор меньшей концентрации (0,1%).

Такой характер изменения концентрации раствора ПАВ во времени подтверждает результаты ранее выполненных экспериментов по определению скорости распространения растворов в угле и изменению закрытой пористости угля в той части, что при взаимодействии молекул растворов ПАВ с углем происходит их взаимодействие как с молекулами метана. Так и с активными центрами угольного вещества, на которых происходит сорбция молекул ПАВ. Наиболее интенсивно процесс растворения молекул метана в растворе ПАВ и сорбция ПАВ на угольном веществе происходит впервые 30-60 минут, т.е. при распространении их только в фильтрующем объеме пор и трещин в радиусе нескольких (2-3 м) от нагнетательной скважины. Для дальнейшего распространения раствора по микротрещинам с целью проращивания тупиковых их частей концентрация раствора ПАВ оказывается недостаточной и поэтому процесс дальнейшего изменения влажности угля имеет скорости на порядок ниже, чем в первые минуты. Следует отметить более низкие скорости падения концентрации 0,5% растворов по сравнению с 0,1%, что позволяет сделать вывод о том, что необходимо повышать начальную концентрацию растворов ПАВ до 0,5% для того, чтобы при распространении растворов ПАВ по фильтрующему объему в окрестности нагнетаемой скважины потеря концентрации молекул ПАВ была минимальной и на фронте перемещающегося раствора было бы достаточное количество молекул для проникновения в тупиковые части микропор.

Сущность многократного метода нагнетания состоит в том, что количество адсорбированной жидкости в массиве через некоторые промежутки времени пополняется. При этом время, количество и концентрация растворов, изменяемые между предыдущим и последующим нагнетанием устанавливается с учетом кинетики тех физико-химических процессов, которыми определяется объемная скорость проникновения жидкости в микроструктуру угля.

Структура угольного массива в окрестности горных выработок под влиянием сил горного давления непрерывно изменяется. Поэтому при повторном увлажнении раствор фильтруется по вновь образующимся пустотам. Т.о. при каждом последующем нагнетании смачиваются новые внутренние поверхности.

Эффективность многократного нагнетания зависит от того, происходит ли за время между этапами нагнетания полный переход гравитационной воды в адсорбированное состояние. Для оценки влажности угольного пласта производился отбор проб. Навески штыба массой 40-50 г помещали в герметически закрытые ампулы и анализировали на содержание адсорбированной влаги методом ядерного магнитного резонанса [2-4]. Увлажнение считали достаточным, если содержание физически связанной воды составляло для углей марок Г, Ж, К - 2,5%, ОС. Т - 2%; ПА, А - 3%.

Оптимальная продолжительность периода между предыдущей и последующей стадией нагнетания для различных углей и горных пород различна. Время полного капиллярного насыщения для углей по данным анализа методом ЯМР может составлять до 120 час, а для горных пород - до 240 час. Угли марок Д, Г, Ж, К насыщались за 10-24 час, а марок ОС, Т, ПА и А за 24-28 час. Объемная скорость увлажнения при этом была максимальна в начале процесса и составляла 1 г/гмин и минимальна в конце - 0,01 г/гмин. Естественно, что при таком способе увлажнения происходит уменьшение концентрации раствора ПАВ, изменение его концентрации, а следовательно, и механизма адсорбции на поверхности угля.

Поверхностная сорбция воды характерна для каменных углей и определяется глобулярным строением угля, насыщенностью его алифатических связей и неорганическими примесями. В углях средней стадии метаморфизма анизодиаметрическая глобула с размерами около 0,23 нм по напластованию и 0,22 нм перпендикулярно напластованию [5], образует между боковыми цепями переходную пористость с размерами пор ≈ 10 нм. У низкометаморфизированных углей происходит уплотнение структуры за счет уменьшения размера надмолекулярных образований, их хаотической ориентации и возникновения водородных связей. Это приводит к уменьшению среднего размера пор. Так, для углей марки К при c_{dat} 6,1 % размер пор составляет 9,2 нм, а при c_{dat} 82,6% - 5,6 нм. Адсорбция в микропорах более характерна для антрацитов, объем микропор которых составляет до 90% всего сорбционного объема. Молекулы воды с эффективным диаметром 0,35 нм образуют ассоциаты с меньшим (из геометрических соображений) числом молекул, чем в объемной воде (в объемной воде число молекул в кластере равно 6), что приводит к уменьшению числа водородных связей на одну молекулу. Методом ЯМР-спектроскопии на ядрах 1H был определен второй момент $M_{2эксп}$ спектров ЯМР. Наименьшие значения $M_{2эксп}$ в антрацитах можно объяснить эффектами уменьшения межмолекулярных взаимодействий и увеличения межпротонных расстояний внутри молекулы воды.

Эффективность гидродинамического воздействия зависит от качества насыщения массива (режим и время нагнетания); полноты заполнения капиллярного объема; количества воды, перешедшей в адсорбционно-связанное состояние и глубины проникновения ее в структуру твердого тела.

Были проведены исследования по определению сорбционной способности пород. С максимальной скоростью адсорбирует 0,5% раствор ПАВ аргиллит. Меньше скорость адсорбции у песчаника и млевролита.

В отличие от угля горные породы адсорбируют воду сразу же после начала смачивания, что обусловлено их гидрофильной по-

верхностью. Максимальный период адсорбции для них длился 2 час. По абсолютной величине различные образцы аргиллита адсорбировали 1,0-2,0 г/г H₂O, алевролита - 0,5-1,5 г/г H₂O, песчаника - 2,0-4,0 г/г H₂O. Т.о. эффективность увлажнения при других равных условиях в выработках, проводимых по песчаникам выше, чем в проводимых по аргиллитам и алевролитам.

Данные, полученные при изучении капиллярного поднятия водных растворов ПАВ в стеклянном капилляре, показывают, что рост углов натекания (от 50 для воды до 380 при концентрации ПАВ 0,1%) может быть вызван концентрированием ПАВ у линии смачивания. Однако, если предположить, что все молекулы ПАВ из раствора в капилляре адсорбируются на смоченной поверхности, и учесть площадь одной адсорбированной молекулы, то получим, что гидрофобные участки занимают 0,01% поверхности. Т.е. происходит преимущественное концентрирование ПАВ вблизи линии смачивания. Адсорбционный слой "мозаично" заполняется раствором ПАВ, наблюдается резкое увеличение влажности и падение концентрации раствора.

На рис. 2 представлена кинетика изменения влажности угольных образцов в растворе 0,5% ПАВ.

Образцы угля помещали в растворы ПАВ разной концентрации (табл. 2), выдерживали заданное количество времени и анализировали на содержание физически связанной воды методом ЯМР-спектроскопии, отбирая пробы с различной глубины образца и с его поверхности. Установлено, что наибольшее количество влаги поглощают угли с наименьшей естественной влажностью в течение первых двух часов.

Таблица 2. Поглощение воды углем.

Пласт	Количество воды (мг/г), поглощенной за время t, мин.			
	5	10	20	60
k ₄	6,8	8,7	9,4	9,7
k ₇	12,2	16,1	18,4	18,7
k ₁₂	8,1	11,5	11,9	12,3

В табл. 3 показана зависимость кинетики капиллярного насыщения от кратности взаимодействия раствора с углем. Концентрация ПАВ в растворе составляет 0,5%.

Таблица 3. Кинетика капиллярного насыщения от кратности взаимодействия раствора с углем.

Кратность нагнетания	Количество поглощаемой воды мг/г в зависимости от времени смачивания, час				
	5 час	30 час	Прирост, %	120 час	Прирост, %
1	12,2	12,9	105,7	13,3	109
2	11,6	12,0	103,4	15,4	132,8
3	15,1	16,0	105,95	16,0	105,9



Рис. 2. Кинетика изменения влажности угольных образцов в 0,5% растворе ПАВ:

1 — на поверхности; 2 — на $\frac{1}{4}$ глубины; 3 — на $\frac{1}{2}$ глубины.

Как видно из приведенных данных, процесс поглощения растворов имеет тенденцию к затуханию, т.е. существует определенный предел, который определяется вакантным объемом порового пространства в угле. Даже без давления процесс насыщения в два этапа оказывается более эффективным по сравнению с однократным. Последующие этапы насыщения уже не будут такими эффективными — прирост влаги не превышает 6%. Следовательно, для эффективного увлажнения угля водными растворами необходим двухэтапный режим подачи растворов ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лыков А.В. Теория сушки. - М.: Энергия, 1968.
2. Алексеев А.Д., Зайденварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. -М.: Недра, 1992.
3. А.Д.Алексеев, Р.М.Кривицкая, Б.В.Пестряков, Н.Н.Сереброва Исследование адсорбции воды ископаемым углем методом ЯМР // Химия твердого топлива. - 1977. - №2.
4. А.Д.Алексеев, А.Г.Братунец, В.И.Журавлев и др. Исследование гидродинамических свойств горных пород с помощью ЯМР //Физико-технические пробл. разраб. полезных ископаемых. - 1970. - №2.
5. Скрипченко Г.Б., Ларина Н.К., Луковников А.Ф. Современные тенденции в исследовании структуры углей // ХТТ. - 1984. - №5.