

УДК 539.2:62-405.8

## ВЛИЯНИЕ УВЛАЖНЕНИЯ НА ЭНЕРГИЮ СВЯЗИ МЕТАНА С УГОЛЬНЫМ ВЕЩЕСТВОМ

Василенко Т. А., Кириллов А. К., Молчанов А. Н.,  
Троицкий Г. А., Вишняков А. В., Костенко И. Г.,  
Пичка Т. В. Пономаренко Д. А.

*(Институт физики горных процессов НАНУ,  
г. Донецк, Украина)*

*Показано, що для зволоженого зразка енергія активації емісії метану зменшується в порівнянні із сухим вугіллям. Фізичним механізмом прискорення емісії метану в умовах високих тисків у вугільних шахтах на великих глибинах є активна роль молекул  $H_2O$ , які витісняють молекули  $CH_4$  з активних центрів сорбції поверхні порового простору вугільної речовини.*

*It was found that for moistened sample activation energy of methane emission reduced in comparison with the dry coal. Physical mechanism of methane emission increasing in high pressured conditions of coal mines is the active role of  $H_2O$  molecule that extrudes  $CH_4$  from the active sorption sites of coal pores.*

Основными характеристиками, определяющими кинетику выделения метана, являются концентрация метана в угольном веществе в закрытых и открытых порах, диффузия молекул метана из угля в воздушное пространство. Как концентрация, так и диффузия, сильно зависят от температуры. Кроме того, установлено, что диффузия метана в угле является термоактивированным процессом.

Энергия активации диффузии  $E_a$  определяет скорость протекания этого процесса при заданной температуре. Величина  $E_a$  может весьма существенно зависеть от значений внешних пара-

метров, определяющих состояние тела: механических напряжений, влажности, напряженности электрического поля и т. д. Целью нашей работы является расчет диффузионных параметров метана, в частности энергии активации, в угольном веществе для условий, которые наиболее правдоподобно отражают реальную ситуацию в разрабатываемом угольном пласте. Одной из таких характеристик является влажность углей.

Значения  $E_a$  растут с увеличением размера адсорбированных молекул соответственно с убыванием диаметра пор. По значению энергии активации, необходимой для осуществления диффузии данного адсорбата при определенной температуре, можно судить о наличии и относительном количестве микропор молекулярных размеров, которые обуславливают это явление. Активированная диффузия обуславливается микропорами, а точнее их отверстиями и сужениями. Именно диаметры этих отверстий и сужений должны быть  $\sim 0,5$  нм, а диаметры самих микропор могут быть значительно больше. Высокие значения  $E_a$  в каменных углях средней степени метаморфизма указывают на то, что в них относительное количество этих сужений и малых отверстий микропор наибольшее.

Проблема сорбции метана и других газов на углеродные материалы изучалась достаточно подробно с использованием методов ЯМР, неупругого нейтронного рассеяния и молекулярной динамики [1-3]. Полученные из сорбционных измерений значения дифференциальной и изостерической теплоты сорбции для метана на поверхности нанотрубок дают  $Q \approx 0,27$  эВ при степени покрытия 0,1 сравнимы с данными для энергии связи, полученными нами для углей Д и КЖ.

Миграция адсорбированных молекул по поверхности осуществляется скачками от одного адсорбционного центра к другому. Связь между временем пребывания молекулы на одном участке  $\tau_c$  и энергией активации  $E_a$  для скачкообразного перемещения по поверхности описывается уравнением Я. И. Френкеля  $\tau_c = \tau_0 \cdot e^{E_a/RT}$ , где  $\tau_0$  – константа, связанная с периодом колебания адсорбированной молекулы. Величина  $E_a$  является разностью между теплотой адсорбции молекулы на активном центре по-

верхности и на ее участке между двумя активными центрами. Поэтому  $E_a$  значительно меньше теплоты адсорбции  $Q$ .

При физической адсорбции на гидрофильных (полярных) поверхностях значение  $E_a$  обычно составляет 1/3-1/2 величины  $Q \geq 40$  кДж/моль, что существенно больше энергии теплового движения  $RT \sim 2,4$  кДж/моль (при  $T = 290-295$  К). Когда  $E_a$  меньше энергии теплового движения, тогда адсорбированные молекулы свободно перемещаются по поверхности в двух направлениях. Адсорбционные слои, состоящие из таких молекул, ведут себя подобно двумерному газу. Адсорбция в этом случае описывается нелокализованной моделью.

Если учесть, что при двумерном характере диффузии молекул вдоль поверхности пор при низких температурах  $Q = E_{св} + RT$  ( $E_{св}$  – энергия связи), то значения энергии активации могут быть сравнимы с энергией связи адсорбированных молекул метана с угольным веществом. Неупругое рассеяние нейтронов и молекулярная динамика указывают на более высокие значения энергии связи молекул метана с основной структурой углерода при низких температурах [2]. Антрацит, имеющий более упорядоченную структуру ароматической компоненты, также должен показывать более высокую энергию связи молекул метана, чем для других марок углей.

Вода в системе газ-уголь может рассматриваться как пассивный компонент, функция которого заключается в блокировании пор и снижении газоемкости угля при высоких давлениях. Как показано в [4], увлажнение угля до 4,6 % снижает общую газоемкость на 16 %. Однако, современный подход при рассмотрении сорбционного равновесия газа в увлажненном угле предполагает активную роль воды в этом процессе при изменении давления [5]. Присутствие воды может заметно изменять термодинамическое равновесие и суммарный химический потенциал при адсорбции газа ( $CH_4$ ,  $CO_2$ ) в пористом угольном веществе. Учет влажности в процессах адсорбции  $CO_2$  был рассмотрен теоретически [5, 6]. Показано, что фазовое состояние воды при большой влажности в основном определяется жидкостью, а при низкой влажности – парообразным состоянием.

Увлажнение угольного пласта при шахтной разработке является необходимым требованием, обеспечивающим снижение содержания метана в очистном забое. Последнее гарантирует более безопасные условия добычи угля. Кроме того, влияние естественной влажности на метаноемкость угля является актуальной практической и теоретической задачей. Такой физической параметр как энергия связи метана с поверхностью пористой структуры углей в значительной степени будет определять скорость его эмиссии при внезапных выбросах в условиях производства и при хранении угля в течение длительного времени.

Методика экспериментов включала насыщение углей, измельченных до фракции с размером частиц 2,0-2,5 мм, парами воды при температуре (303-308) К с последующим насыщением метаном в камере высокого давления ( $P = 8-10$  МПа) в течение 1 - 3 месяцев. Измерения эмиссии метана выполнены методом протонного магнитного резонанса с помощью непрерывного и спин-эхо спектрометров, а также гравиметрическим способом в широком диапазоне температур (от 118 до 353 К). Заданная температура от минимальной до комнатной при ЯМР-измерениях поддерживалась с точностью  $\pm 1$  К с помощью проточного азотного криостата [7]. Для регистрации температуры использовался промышленный микропроцессорный измеритель-регулятор ТРМ-101 УУ. Разделение компонент флюидов (метана и воды) проводилось по временам спин-спиновой релаксации  $T_2$  сигнала спин-эхо и по ширинам резонансных линий поглощения  $^1H$ . Эффективный коэффициент диффузии  $D_{eff}$  определяли по наклону кинетических кривых ослабления амплитуды ЯМР сигнала и потери массы образцами гравиметрическим методом при заданной температуре в течение нескольких часов аналогично [8]. Измерения проводились для увлажненных и сухих образцов при равных условиях и температурах, чтобы обеспечить сравнение данных.

Основным результатом исследования температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации  $T_2$  и ширины линии  $\Delta H$  резонансной линии поглощения линии водорода  $^1H$  является разделение полного сигнала на три компоненты. Предполагалось, что одна из них принадлежит водородсодержащей компоненте угольного вещества, вторая – воде, третья – сорбированному ме-

тану. Эти составляющие представлены тремя линейными зависимостями на рисунке 1. Учитывая пропорциональность  $T_2 \sim 1/\Delta H$ , приведены графики для величины  $\ln(1/\Delta H)$ . Тангенс угла наклона прямых линий, аппроксимирующих экспериментальные точки, позволяет вычислить энергию активации  $E_a$  подвижности ядер водорода флюидов (воды и метана). Ширина линии поглощения для твердой матрицы угля практически не изменяется. Получено для воды  $E_a = 11,6$  кДж/моль. Метан, обладающий наибольшей подвижностью, имеет значение энергии активации  $E_a = 4,0$  кДж/моль. Эти данные являются усредненными по всему объему пор, имеющих размеры в большом диапазоне.

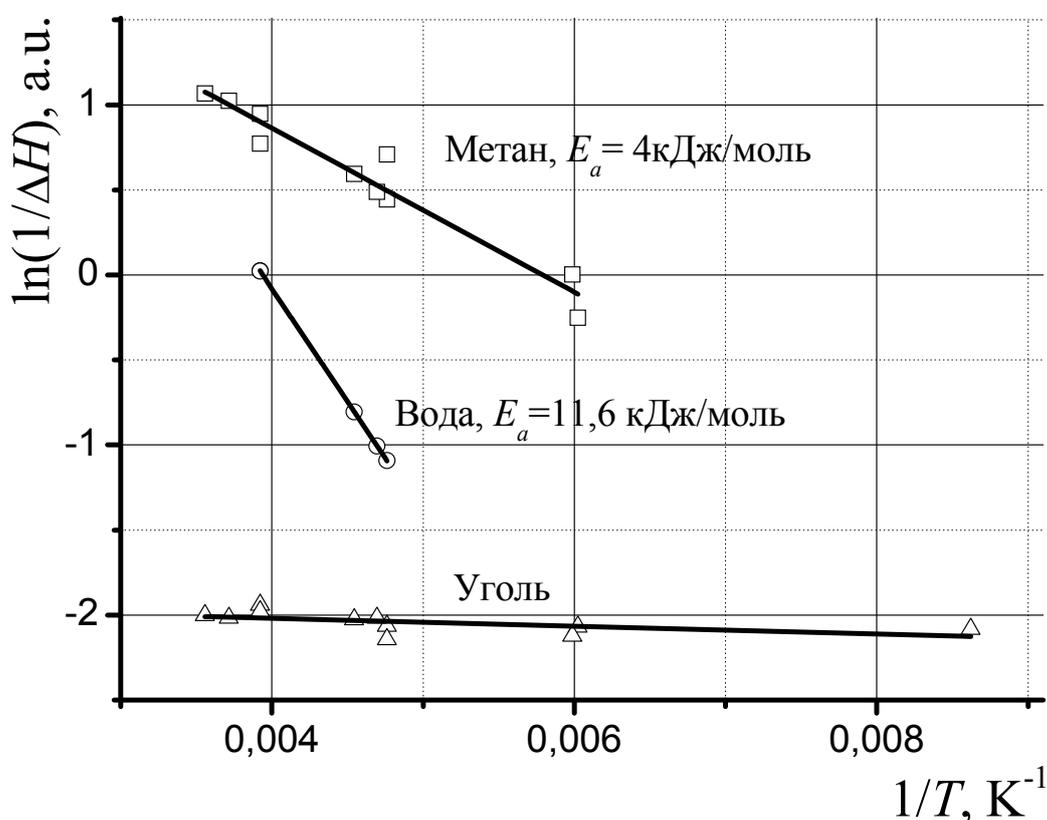


Рис. 1. Результаты измерений на автодинном ЯМР спектрометре для длиннопламенного угля. Показана аррениусова зависимость времени спин-спиновой релаксации  $T_2 \sim 1/\Delta H$  для трех компонент системы уголь-вода-метан

Экспериментальные результаты указывают на снижение энергии активации сорбированного метана для увлажненных образцов по сравнению с данными для сухих образцов. Так, для влажного угля ранней стадии углефикации (длиннопламенный) получена энергия активации  $E_a = 6$  кДж/моль в отличие от 18 кДж/моль для сухого угля. В условиях длительного насыщения образцов метаном  $D_{\text{eff}}$  по величине сравним с коэффициентом диффузии метана в воде. При этом в интервале температур от 263 до 353 К аррениусова зависимость  $D_{\text{eff}}$  слабо выражена. Этот результат означает, что диффузия метана в предварительно увлажненном угле определяется переносом молекул  $\text{CH}_4$  в объеме крупных пор. Создается ситуация аналогичная для  $\text{CO}_2$  и  $\text{CH}_4$ , когда инъекция  $\text{CO}_2$  в угольный пласт приводит к ускорению десорбции метана [9]. При этом молекулы  $\text{CO}_2$  вытесняют молекулы метана, так как они имеют более высокие значения энергии связи. В увлажненных образцах угля молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  в результате дипольного взаимодействия с активными центрами поверхности пор снижают общую метаноемкость, приводя к уменьшению энергии активации десорбции  $\text{CH}_4$  [6].

Следствием такого влияния является ускорение процесса эмиссии метана из угольных образцов. Пары воды, находящиеся в объеме пор углей, также оказывают существенное влияние на определение коэффициента самодиффузии метана при измерениях методом спин-эхо [10]. На рисунке 2 показана зависимость коэффициента самодиффузии  $\text{H}_2\text{O}$  от влажности для угля Д (длиннопламенный). Эти данные получены с помощью измерений на спектрометре спин-эхо при поэтапном просушивании влагонасыщенных образцов. Амплитуда сигнала спин-эхо представлялась в виде функции, включающей время спин-спиновой релаксации  $T_2$  и коэффициент самодиффузии  $D_s$  [8]. Средневзвешенное значение  $D_s$  определяется равенством:

$$D_s = p_l D_l + p_v D_v,$$

где  $p_l$ ,  $p_v$  – доля жидкой и парообразной составляющих  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно ( $p_l + p_v = 1$ );

$D_l$ ,  $D_v$  – коэффициенты самодиффузии жидкой и парообразной составляющих  $\text{H}_2\text{O}$  соответственно.

При уменьшении влажности образцов все более существенный вклад в коэффициент самодиффузии начинают давать молекулы пара, для которых значение  $D_s$ , значительно превосходит таковую для жидкой фазы воды. Возрастание  $D_s$  при уменьшении влажности, показанное на рисунке 2, характерно для пористых сред с крупными порами [10], что соответствует марке угля Д.

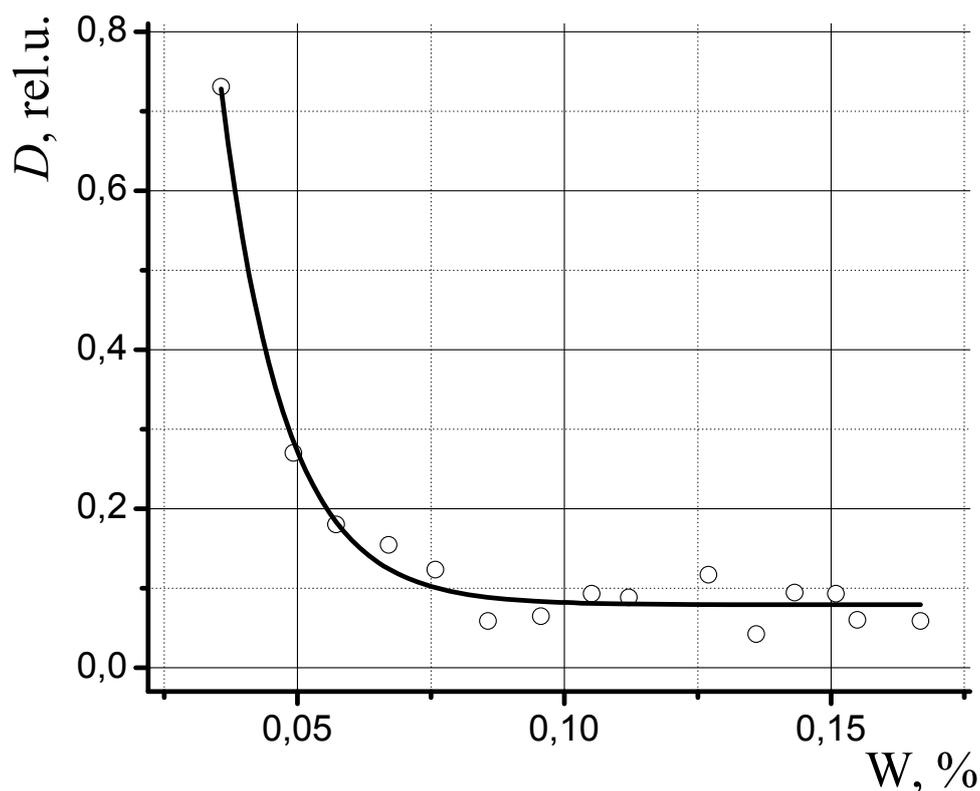


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии воды от влажности в порах угля Д

### Выводы

На основании нашего исследования можно утверждать, что на больших глубинах (800 - 1500 м) в условиях высоких давлений и температур увлажненных угольных пластов создаются условия повышенного газовыделения за счет перераспределения сорбированных флюидов на стенках пор. Уменьшение энергии связи  $\text{CH}_4$  кроме других факторов приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии, характеризующего скорость газовыделения.

## СПИСОК ССЫЛОК

1. Quateman J. H. Dynamics of methane monolayers adsorbed on graphite / J. H. Quateman, M. Bretz // *Phys. Rev. Lett.* — 1982 — Vol. 49, Issue 20. — P. 1503—1507.
2. Density-functional calculation of methane adsorption on graphite (0001) / S. Yang, L. Ouyang, J.M. Phyllips, W.Y. Ching // *Physical Review B* — 2006. — Vol. 73, Issue 16. — P. 165407-1—165407-11.
3. Talapatra S. Adsorption of methane on bundles of closed-ended single-wall carbon nanotubes / S. Talapatra, A.D. Migone // *Physical Review B* — 2002. — Vol. 65, Issue 4. — P. 045416-1—045416-6.
4. Manometric Sorption Measurements of CO<sub>2</sub> on Moisture-Equilibrated Bituminous Coal / E. Battistutta, A. A. Eftekhari, H. Bruining, K.-H. Wolf // *Energy Fuels*. — 2012. — Vol. 26, Issue 1. — P. 746—752.
5. Mohammad S. A. Modeling the Competitive Adsorption of CO<sub>2</sub> and Water at High Pressures on Wet Coals / S. A. Mohammad, K. A. M. Gasem / *Energy Fuels*. — 2012. — Vol. 26, Issue 1. — P. 557—568.
6. Day S. Supercritical gas sorption on moist coals / S. Day, R. Sakurovs, S. Weir // *International Journal of Coal Geology*. — 2008. — Vol. 74, Issues 3—4. — P. 203—214.
7. Молчанов А. Н. Усовершенствованный комплекс оборудования для исследования сорбционных свойств ископаемых углей / А. Н. Молчанов // *Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр.* — Вып. 14 — Физико-технические основы оценки состояния угленосного массива / Под общ. ред. А. Д. Алексеева. — Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2011 — С. 42—53.
8. Температурная зависимость диффузионных процессов в пористых средах: подвижность метана в углях / А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, А. К. Кириллов и др. // *Физика и техника высоких давлений*. — 2010. — Т. 20, № 3. — С. 150—156.
9. Сластунов С. В. Физический механизм и параметры сорбции метана в угольных пластах / С. В. Сластунов, Г. Г. Каркаша-

дзе, К. С. Коликов // Горный информационно-аналитический бюллетень. — 2009. — Т. 11, № 12. — С. 414—420.

10. Concentration-dependent self-diffusion of liquids in nanopores: A nuclear magnetic resonance study / R. Valiullin, P. Kortunov, J. Kärger, V. Timoshenko // J. Chem. Phys. — 2004. — Vol. 120, Issue 24. — P. 11804—11814.