

УДК 539.21:622.4

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА КОЛИЧЕСТВО МЕТАНА В УГЛЕ

Василенко Т.А. (ИФГП НАН Украины)

Робота присвячена дослідженню системи вивопне вугілля–метан. У статті розглянуто основні фазові стани метану у вугіллі. Проведено розрахунок кількості метану у вугільній речовині в різних фазових станах в залежності від тиску та температури.

PRESSURE AND TEMPERATURE EFFECTS ON METHANE CONTENT IN COAL

Vasilenko T.A.

The work is devoted to studying the coal/methane system. Basic phase states of methane in fossil coals are considered. Methane content in coal is estimated for various phase states depending on pressure and temperature.

В настоящее время является доказанным, что метан в угольном пласте содержится в свободном состоянии в порах, адсорбирован на поверхности угольного вещества и растворен в матрице угля [1, 2]. Считаем, что метан находится в равновесии с угольным веществом. В свою очередь пласт находится под горным давлением P_m . Если пренебречь лапласовским давлением, которое в не слишком малых порах значительно (на 2-3 порядка) меньше горного давления, то плотность газа в порах $\rho_n = P_m / T$ (в $1/\text{м}^3$) [3]. Если обозначить пористость угля γ и рассчитать метаноемкость пор (в м^3 на тонну угольного вещества), т.е. объем метана (при атмосферном давлении), содержащийся в 1т угольного вещества, то получим:

$$V_p = \gamma P_m / \rho_c P_a,$$

где ρ_c - плотность угольного вещества (в тоннах на м^3), P_a – атмосферное давление.

Далее, считаем, что плотность газа в порах связана с его концентрацией c в твердом растворе законом Генри [3]:

$$c = \nu \rho_n,$$

где

$$\nu = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{|\psi| + \omega P_M}{T} \right),$$

Здесь $T_r = \left(\frac{18}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{J}$ - "вращательная температура", m - масса молекулы метана, J - ее момент инерции, $|\psi|$ - энергия связи молекулы метана с угольным веществом в твердом растворе, Ω - объем, приходящийся на одно место в твердом теле, куда может встроиться молекула метана. В этом случае метаноемкость твердого раствора выразится формулой:

$$V_s = \frac{\nu(1-\gamma)P_M}{\rho_c P_a}.$$

Теперь учтем адсорбированный метан. Считаем, что на границе полость поры – адсорбированный слой не происходят химические реакции, фазовые превращения, а также нет поверхностной пленки (кроме адсорбционной), затрудняющей проникновение газовых молекул через границу. Исходя из этих предположений, связь поверхностной концентрации в адсорбционном слое с плотностью молекул газа в поре также описывается законом Генри

$$C_{\text{пов}} = \zeta \rho_n,$$

здесь $\zeta = m a_m \delta$; m – полное число сорбционных ячеек, a_m – площадь, приходящаяся на одну сорбционную молекулу, δ – функция, характеризующая локальное равновесие молекул газа у поверхности сорбента (фактически, характеризует вероятность сорбции) – растворимость

$$\delta \cong \frac{T^{-3}}{a_m} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp \left(\frac{|\Xi| + \Delta}{T} \right);$$

Ξ – энергия связи молекулы с сорбционным центром, Δ – вклад внешних факторов в сорбционную способность, в частности, это может быть внешнее сжатие образца и т.п.; как правило, этот вклад намного меньше энергии связи Ξ . Полное число мест сорбции мож-

но определить как: $m = \frac{A_m}{a_m}$ (1/г), где A_m – удельная поверхность (в м²/г). Средняя величина A_m для угля – 20 м²/г [4]; a_m для метана оценивается как 0,2 нм² [5], значит, $m \sim 10^{20}$ 1/г.

Исходя из всего этого, метаноемкость адсорбционного слоя оценивается как

$$V_{ad} = \frac{P_m}{P_a} \zeta = \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right).$$

Приведем теперь, по необходимости грубые, численные оценки метаноемкости. Мы предполагаем, что поры целиком заполнены метаном и иного газа в них не содержится. Другими словами мы даем максимальную оценку метаноемкости.

Полагая $P_m = 100P_a$, $\gamma = 0,25$ и $\rho_c = 1,25$ т/м³, получим $v_p = 20$ м³/т и большей эта величина может быть только за счет пористости.

Для оценки метаноемкости твердого раствора требуется предварительная оценка растворимости v . Получить эту оценку затруднительно ввиду ограниченности данных относительно объема Ω , приходящегося на одну молекулу метана, активационного объема ω и энергии связи ψ молекулы метана с угольным веществом.

Оценка v при комнатной температуре и $P_m = 100P_a$, дает $v = 10^{-2}$ (и менее) и соответственно $v_s = 0.6$ м³/т.

Проведя численные расчеты адсорбированного метана, получаем, что при указанных выше условиях и комнатной температуре $V_{ад}$ составляет 0.4 м³/т.

Таким образом, общее количество метана в угле представляет собой сумму трех слагаемых: свободный газ, адсорбированный на поверхности метан и метан в твердом растворе

$$Q = \gamma P_m / \rho_c P_a + \frac{P_m}{P_a} \zeta + \frac{v(1-\gamma)P_m}{\rho_c P_a},$$

и основную его часть составляет свободный метан.

Оценим, какое количество метана выделится из пласта при повышении температуры с T_1 до T_2 .

Свободный газ в порак: При повышении температуры в замкнутом объеме повысилось бы давление газа, что привело бы к нарушению равновесия; для сохранения равновесия часть свободного мета-

на должна выделиться из пор угольного пласта (тем или иным путем). Количество выделенного свободного газа в этом случае определяется как

$$\Delta V_p = \frac{\gamma P_m}{\rho_c P_a} \cdot \frac{T_2 - T_1}{T_1}.$$

Считаем, что входящие в выражение параметры (пористость, плотность угольного вещества) в данном температурном интервале от 293 К до 393 К не зависят от температуры. Тогда зависимость количества газа V_p от температуры T имеет линейный вид (рис. 1). Угол наклона прямой пропорционален пористости угольного вещества и давлению газа.

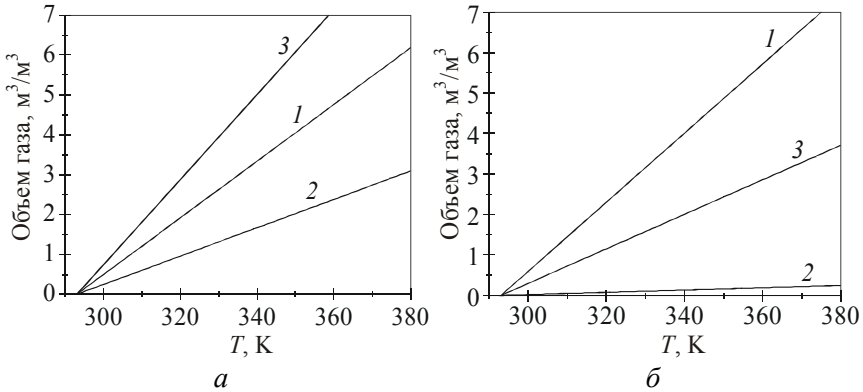


Рис. 1. Зависимость количества свободного газа V_p от температуры T : а – при различных значениях давления (1 – $P = 100$ атм, 2 – 50, 3 – 150) б – пористости (1 – $\gamma = 0,3$, 2 – $\gamma = 0,01$, 3 – $\gamma = 0,1$)

Метан в твердом растворе и адсорбированный на поверхности пор и трещин. Оценить изменение количества метана в этих состояниях с изменением (т.е. повышением) температуры сложнее, поскольку в выражении для количества метана входят параметры трудно определяемые. К тому же эти параметры сами могут зависеть от температуры. Это связано с характером сорбции метана на угле: в зависимости от того, является ли сорбция локализованной или не локализованной. При полностью локализованной сорбции [5] структура сорбента полностью определяет положение сорбированных молекул. Поэтому при сорбции малых молекул, какими являются молекулы метане, объем Ω и пло-

щадь a_m , приходящаяся на одну молекулу метана в угольном веществе, завися только от структуры сорбента. Если же сорбция не локализованная, сорбат полностью подвижен, параметры сорбции определяются размером и плотностью упаковки сорбента. Степень подвижности молекул сорбата оценивается из отношения высоты потенциального барьера между сорбционными центрами к энергии теплового движения kT . Если это соотношение меньше единицы, молекулы сорбата полностью подвижны. Если больше 10 – молекулы сорбата полностью локализованы. Если это соотношение находится в интервале от 1 до 10, молекулы сохраняют некоторую подвижность, время нахождения вблизи сорбционного центра тем больше, чем больше отношения и, следовательно, параметры сорбции имеют промежуточное значение. Однако в первом приближении зависимостью параметров сорбции от температуры можно пренебречь, поскольку из литературных источников известно о локализованном характере сорбции метана на угле [6].

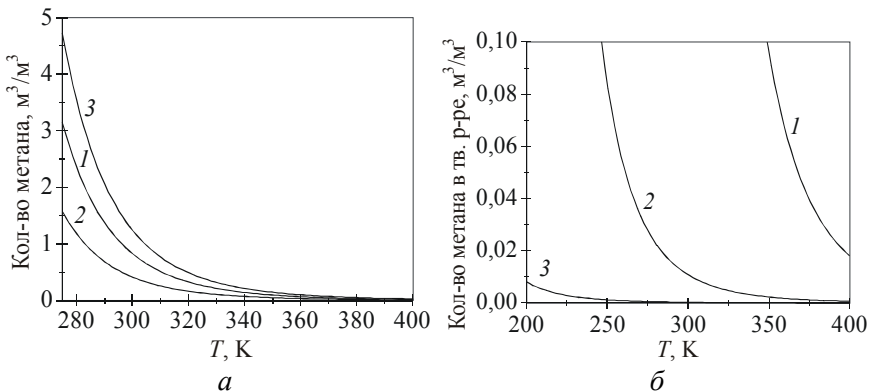


Рис. 2. Зависимость количества метана в твердом растворе от температуры T : *а* – при различных давлениях (1 – $P = 100$ атм, 2 – 50, 3 – 150), *б* – энергиях связи (1 – 7,1 ккал/моль, 2 – 4,5, 3 – 2,4)

При данных условиях (P и T) количество газа, находящегося в твердом растворе, рассчитывается из соотношения (рис. 2):

$$V_{sol} = \frac{(1-\gamma)P_M}{\Omega\rho_c P_a T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T} \right);$$

а в адсорбированном состоянии:

Физика угля и горных пород

$$V_{sorp} = \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right).$$

Следовательно, общее количество газа в угле (рис. 3):

$$V_{\Sigma} = \frac{P_m}{P_a} \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m T^2} \right)^{3/2} \left[\frac{(1-\gamma)}{\Omega \rho_c} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T}\right) + \frac{A_m}{a_m} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right) \right] + \frac{\gamma}{\rho_c} \cdot \frac{T_1}{T} \right].$$

Выделившееся при повышении температуры количество газа:
из твердого раствора

$$\begin{aligned} \Delta V_{sol} &= \frac{(1-\gamma)P_m}{\Omega \rho_c P_a T_1^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T_1}\right) - \\ &- \frac{(1-\gamma)P_m}{\Omega \rho_c P_a T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T}\right) \end{aligned}$$

адсорбированного

$$\begin{aligned} \Delta V_{sorp} &= \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T_1^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T_1}\right) - \\ &- \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right). \end{aligned}$$

Исходя из вышесказанного, количество газа выделившегося при повышении температуры, определяется выражением:

$$\begin{aligned} V_{\Sigma} &= \frac{(1-\gamma)P_m}{\Omega \rho_c P_a T_1^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|\Psi| + \omega P_m}{T_1}\right) + \\ &+ \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T_1^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T_1}\right) + \frac{\gamma P_m}{\rho_c P_a} \cdot \frac{T - T_1}{T_1} - \\ &- \frac{(1-\gamma)P_m}{\Omega \rho_c P_a T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{|\Psi| + \omega P_m}{T}\right) + \frac{P_m}{P_a} \frac{A_m}{a_m T^3} \left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{m} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right) \end{aligned}$$

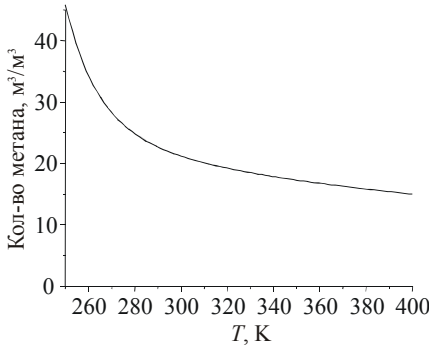


Рис. 3. Зависимость общего количества метана от температуры

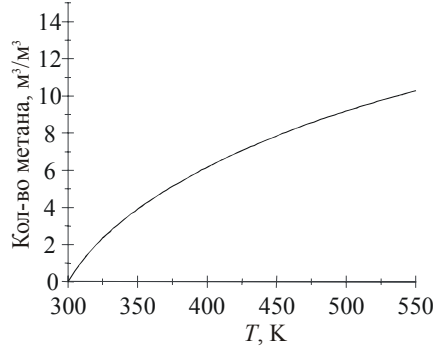


Рис. 4. Зависимость общего количества выделившегося метана от температуры

или

$$V_{\Sigma} = \frac{P_m}{P_a} \left[\left(\frac{2\pi\hbar^2 T_r}{mT^2} \right)^{3/2} \left[\left[\frac{(1-\gamma)}{\Omega\rho_c} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T}\right) + \frac{A_m}{a_m} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right) \right] - \left[\frac{(1-\gamma)}{\Omega\rho_c} \exp\left(\frac{|\Psi|}{T}\right) + \frac{A_m}{a_m} \exp\left(\frac{\Xi}{T}\right) \right] + \frac{\gamma}{\rho_c} \cdot \frac{T-T_1}{T_1} \right]$$

Из рисунка 3 видно, что величина вклада отдельных фаз метана в общую метаноемкость, как и сама метаноемкость, очень сильно зависит от температуры. При низких температурах количество метана в угле может достигать очень больших величин, и определяются эти величины, в основном, адсорбированным и растворенным метаном. При повышении температуры количество метана, которое может содержаться в угле резко сокращается и в фазовом составе превалирует свободный газ. Значения характеристической (низкая – высокая) температуры зависят от свойств системы уголь-газ, в частности от энергии связи метана с углем, и могут варьироваться в довольно широких пределах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев, Т.А. Василенко, В.В. Синолицкий, ФТПРПИ 2, 99 (1992).

Физика угля и горных пород

2. Alexeev A.D., Sinolitsky V.V., Vasilenko T.A. et al.// ФТВД 1993. Т.3, № 2. с. 3 - 10. (in Russian)
3. Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals. // Fuel 79 (2000). 939-943.
4. Ходот В.В. Внезапные выбросы угля и газа. - М.: Госгортехиздат, 1961, - 364 с.
5. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984, - 407 с.
6. Лундин А.Г., Федин Э.И. ЯМР-спектроскопия. - М., Наука, 1986, 172 с.