

PACS: 68.43.h

В.А. Васильковский¹, М.М. Довбнич², Я.В. Мендрий²

АДСОРБЦИЯ МЕТАНА НА ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ В ДИАПАЗОНЕ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ВЫШЕ 0.1 МПа

¹Институт физики горных процессов НАН Украины

²Национальный горный университет (г. Днепропетровск)

Статья поступила в редакцию 10 июля 2016 года

Объемным методом изучена адсорбция метана на ископаемых углях в диапазоне давлений 0.9–3.5 МПа. На углях с содержанием летучих веществ более 30% признаки насыщения адсорбционного слоя не обнаружены. Переход к углям низкой метаморфизации сопровождается увеличением объема адсорбции, которое объясняется наличием свободных центров сорбции на открытой поверхности молодых углей. Благодаря этому имеет место корреляция между объемом адсорбции и энергией связи метана с поверхностью угля.

Ключевые слова: метан, уголь, адсорбция, энергия связи, теплота

Об'ємним методом вивчено адсорбцію метану на викопному вугіллі в діапазоні тисків 0.9–3.5 МПа. На вугіллі з вмістом летких речовин більше 30% ознак насичення адсорбційного шару не виявлено. Перехід до вугілля низької стадії метаморфізації супроводжується збільшенням обсягу адсорбції, яке пояснюється наявністю вільних центрів сорбції на відкритій поверхні молодого вугілля. Завдяки цьому має місце кореляція між обсягом адсорбції та енергією зв'язку метану з поверхнею вугілля.

Ключові слова: метан, вугілля, адсорбція, енергія зв'язку, теплота

Введение

Согласно теории Френкеля [1] время физической адсорбции молекулы газа на поверхности твердого тела составляет 10^{-12} – 10^{-8} с. Следовательно, при разгерметизации системы уголь–метан или отделении угля от пласта эмиссия адсорбированного на угле метана происходит очень быстро, что оказывает негативное влияние на условия работы горняков в шахтах. Информация об объеме поверхностного метана важна также потому, что он является одним из факторов, определяющих газоносность ископаемых углей.

Вопрос о величине адсорбции метана на поверхности угля при температурах, близких к температуре угольного пласта, долгое время оставался дискуссионным. Однако предполагалось, что его объем пренебрежимо мал.

Можно оценить, как изменяется адсорбция a при изменении температуры системы адсорбент–адсорбат, например, в диапазоне 120–293 К. Известно,

что величина a определяется временем τ , в течение которого молекула газа находится у поверхности адсорбента. Согласно работе [1] среднее время жизни молекулы на поверхности $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$, поэтому для адсорбции справедливо выражение

$$a(T) = a_0 \exp(E/RT), \quad (1)$$

и соответственно $a(T)/a_0 = \exp(E/RT)$.

Расчет показывает, что если $E = 7 \cdot 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$, то адсорбция при 293 К меньше, чем при 120 К, почти на два порядка (в 65 раз). Во многом благодаря этому, а также ввиду отсутствия высокочувствительных методик до последнего времени считалось, что при температурах, близких к 300 К, адсорбция метана на открытых поверхностях каменных углей пренебрежимо мала. Наблюдение и регистрация адсорбции на каменных углях при комнатной температуре затруднены также и по другой причине: адсорбция (сама по себе мгновенная) в углях лимитируется скоростью диффузии в узких порах или твердом веществе угля.

Первая информация о количестве метана на угле при температуре 25°C была получена в [2–4] после разработки двух методов регистрации наличия метана: для давлений его газовой фазы меньше и больше 0.1 МПа. Для низких давлений обнаружено, что адсорбция максимальна на углях с содержанием летучих веществ более 32% и менее 12% и определяется в основном энергией связи метана с веществом угля. На углях метаморфического ряда, за исключением антрацита, не выявлено признаков насыщения адсорбционного слоя – его объем линейно изменяется с ростом давления метана [3].

При более высоком (3 МПа) давлении данные представлены только для угля шахты им. А.Ф. Засядько (пласт m_3): адсорбция составляет ~ 19% от его газоносности [4].

Известно, что объем адсорбции зависит от нескольких факторов: площади поверхности сорбента, количества свободных центров сорбции и энергии связи газа с веществом угля. Аналогично исследованиям в [3] представляло практический интерес выявить объем адсорбционного слоя на углях при сравнительно высоких давлениях метана.

Цель работы – установление закономерности изменения объема адсорбции метана на углях метаморфического ряда и роли упомянутых выше факторов при давлениях газа больше 0.1 МПа.

Экспериментальная часть

При больших давлениях метана из-за трудностей технического характера регистрировали *не внедрение* газов в контейнер с углем, как в [3], а ход *истечения* сжатых гелия и метана из контейнера с углем в накопительный сосуд объемом V . Величину адсорбции определяли по разности объемов этих газов, поступивших в сосуд к моменту времени τ , равному времени истечения более вязкого газа гелия. В основе метода лежит положение о том, что

гелий в отличие от метана не адсорбируется на поверхностях угля и, более того, за время эксперимента не заполняет его микропоры [5].

Так же, как и в работе [3], использовали установку, позволяющую производить прецизионные измерения давления (или объема) и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени. Ход изменения давления газа в сосуде известного объема регистрировали с интервалом 0.65 s датчиком давления. Чувствительность датчика с аналого-цифровым преобразователем – менее 1 Pa.

Для исследований были отобраны образцы углей с различным содержанием летучих веществ (V^{daf} , %) шахт «Трудовская» (42), им. Е.Т. Абакумова (38), им. А.Ф. Засядько (35), им. А.А. Скочинского (31), «Ясиновская глубокая» (19), «Холодная балка» (11), им. газеты «Известия» (5).

Образцы в гранулах размером 0.2–0.25 mm предварительно прогревали в вакууме ($\sim 70^\circ\text{C}$, ~ 50 Pa), чтобы удалить влагу и другие флюиды. Контроль качества подготовки образцов осуществляли с помощью спектрометра ЯМР широких линий. Если спектр ЯМР состоит только из одной широкой линии, это указывает на отсутствие влаги в угле. Далее образец засыпали в контейнер, в который подавали сжатый гелий или метан. После установления равновесного давления в контейнере приступали к основной части эксперимента – регистрации хода истечения газа из контейнера.

По результатам опытов с метаном и гелием определяли объем этих газов (Q^{CH_4} и Q^{He}), который выделяется из контейнера с углем за первые несколько секунд – время τ установления равновесного давления P_1 более вязкого газа (гелия):

$$Q^{\text{He}} \Big|_{273} = \frac{P_1 V}{P_n} \frac{273}{T}; \quad Q^{\text{CH}_4} \Big|_{273} = \frac{P_2 V}{P_n} \frac{273}{T - \varphi P}. \quad (2)$$

Здесь P_1 и P_2 – давление гелия и метана в накопительном сосуде через время τ после сброса давления сжатого газа из контейнера с углем, P_n – нормальное давление, $\varphi = 0.42 \text{ deg/atm}$ – коэффициент Джоуля–Томсона для метана [6], T – абсолютная температура газа.

Объем адсорбированного метана, который был сконцентрирован вблизи открытых поверхностей угля в образце и теперь перешел в свободное состояние Q_{ads} , находится по разнице выделившихся объемов метана и гелия:

$$Q_{\text{ads}} = Q^{\text{CH}_4} \Big|_{273} - K Q^{\text{He}} \Big|_{273}. \quad (3)$$

Введение параметра K в формулу (3) связано с необходимостью учета эффекта Джоуля–Томсона при дросселировании газов, а также сжимаемости (расширяемости), которая зависит от давления и температуры. Так, например, при сбросе давления метана с 1 до 0.1 МПа его температура понижается на $\sim 3.8^\circ\text{C}$, поскольку коэффициент Джоуля–Томсона для метана сравнительно велик: $\varphi = 0.42 \text{ deg/atm}$. Отличие метана от идеального газа проявля-

ется также в зависимости сжимаемости метана от его давления и температуры.

Сведения о сжимаемости метана и гелия при некоторых давлениях и температурах приведены в справочной литературе [6] в виде параметра

$$\chi(P, T) = \frac{P_k V_k|_T}{P_n V_0|_{273}}. \quad (4)$$

Здесь P_n и V_0 – соответственно нормальное давление газа ($1.03 \cdot 10^5$ Pa) и его объем при нормальной температуре (273 K), P_k и V_k – давление и объем сжатого газа при температуре T .

На рис. 1 для гелия и метана приведены кривые, иллюстрирующие зависимость параметров χ^{He} и χ^{CH_4} от давления и температуры. Для гелия параметр χ^{He} с ростом давления P_k возрастает, что указывает на уменьшение сжимаемости гелия. Действительно, пусть $P_n = 1$, а $V_0 = 100$. Эта масса гелия при давлении в 100 раз большем будет занимать объем V_k , равный не 1, а 1.05, поскольку в этих условиях $\chi^{\text{He}} = 1.05$. Сжимаемость метана, наоборот, растет, и при тех же условиях его объем составит лишь 0.78 от объема V_0 .

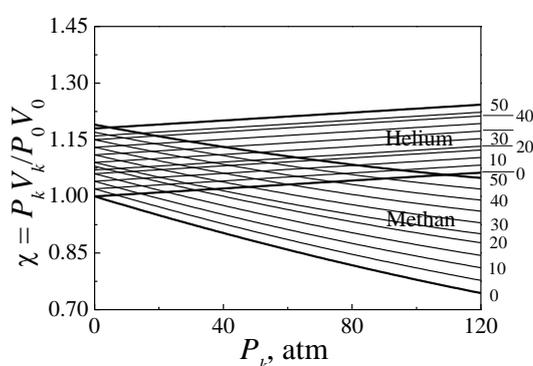


Рис. 1. Зависимость параметров сжимаемости χ гелия и метана от давления P и температуры (значения в $^{\circ}\text{C}$ указаны около соответствующих линий). Использованы справочные данные из [6]

Зависимость параметра χ от температуры также необходимо учитывать, поскольку в описанных опытах присутствует эффект дросселирования. Учет всех эффектов на практике является непростой задачей, сопряженной с многочисленными трудоемкими измерениями.

Упростить определение цифровых значений параметра K в (3) можно, разработав соответствующий алгоритм для его расчета. Для этого рассмотрим два опыта.

Опыт с гелием. Условные параметры: температура окружающей среды и гелия T , начальное давление сжатого гелия P_k , масса угля m_{coal} ; сброс сжатого газа производится в сосуд объемом V .

Из (4) получаем объем гелия, который он имеет при 273 K и P_n :

$$V_0^{\text{He}} = P_k V_k|_T / \left(\chi^{\text{He}}|_T P_n \right). \quad (5)$$

Объем V_0^{He} , как видно из (5), зависит от параметров опыта: давления сжатого гелия в контейнере P_k , свободного объема в контейнере с углем V_k и температуры газа T . Реально же, согласно технологии реализации метода, в нашем опыте объем V_0^{He} есть объем V накопительного сосуда, в который сбрасывается сжатый газ. Поэтому основную информацию несет значение давления P_* , которое установилось бы в фиксированном объеме V после расширения газа при нормальной температуре:

$$P_* = \frac{P_k V_k |_T}{\chi^{\text{He}} |_{T,P} V}. \quad (6)$$

Поскольку в (6) произошла замена нормального давления P_n на P_* , при измерениях необходимо использовать сосуд такого объема, чтобы после сброса газа в нем создавалось давление, близкое к нормальному: $(1-0.8)P_n$. Далее получаем давление гелия в объеме V при температуре T :

$$P_*^{\text{He}} |_T = P_* \frac{T}{273} = \frac{P_k V_k |_T}{\chi^{\text{He}} |_{T,P} V} \frac{T}{273}. \quad (7)$$

Ввиду того, что эффект Джоуля–Томсона для гелия пренебрежимо мал, давление в объеме V не изменится и будет таким же, как в (7).

Опыт с метаном. Параметры опыта прежние. После сброса сжатого метана его температура понизится за счет эффекта Джоуля–Томсона на величину $P_k \phi$. Следуя той же логике, что и в случае с гелием, расчетное значение давления метана при температуре $T - P_k \phi$ равно

$$P_*^{\text{CH}_4} |_{T-P_k \phi} = \frac{P_k V_k |_T}{\chi^{\text{CH}_4} |_{T,P_k} V} \frac{T - P_k \phi}{273}. \quad (8)$$

Используя (7) и (8), получаем выражение для параметра K :

$$K |_{T,P_k} = \frac{P_*^{\text{CH}_4} |_{T-P_k \phi}}{P_*^{\text{He}} |_T} = \frac{\chi^{\text{He}} |_{T,P}}{\chi^{\text{CH}_4} |_{T,P_k}} \left(1 - \frac{P_k \phi}{T} \right). \quad (9)$$

С учетом (2) и (8) выражение (3) принимает вид

$$Q_{\text{ads}} = \frac{P_*^{\text{CH}_4} |_{T-P_k \phi}}{P_n} \frac{V}{T - P_k \phi} - K \frac{P_*^{\text{He}} |_T}{P_n} \frac{V}{T}. \quad (10)$$

На рис. 2 показана номограмма функции $K(T, P)$, построенная на базе выражения (9) для интервалов давлений 0–120 atm и температур 0–50°C.

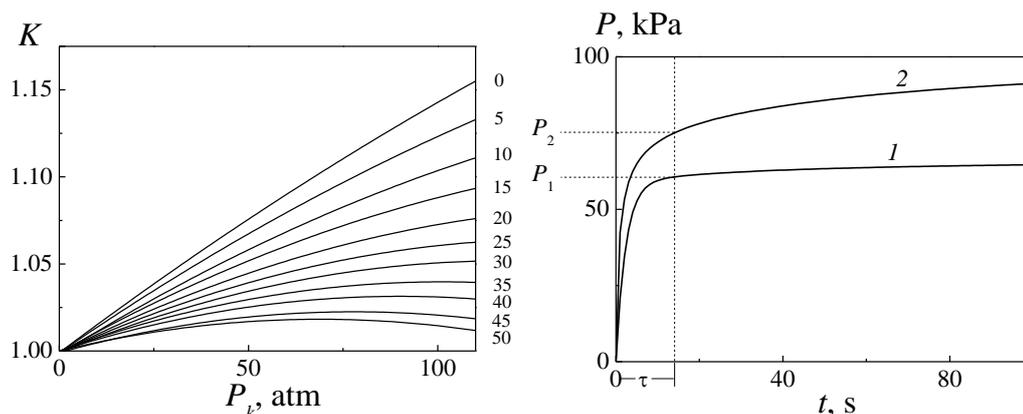


Рис. 2. Номограмма зависимости параметра K для пары метан–гелий от давления P_k и температуры (значения в $^{\circ}\text{C}$ указаны около соответствующих кривых)

Рис. 3. Характер зависимости давления P от времени t в накопительном сосуде в процессе сброса из контейнера с углем сжатых гелия (1) и метана (2). (В контейнере 20 г угля шахты «Трудовская»; начальное равновесное давление сжатых газов 2.85 МПа; объем сосуда 1920 cm^3)

Рассмотрим пример расчета объема адсорбции метана на открытой поверхности угля. На рис. 3 показан характер изменения давления в накопительном сосуде при сбросе сжатых газов (гелия и метана) из контейнера с углем.

Пример расчета. Параметры установки и условия проведения измерений: $V = 1.920 \cdot 10^{-3}\text{ m}^3$; $P_k = 28.5\text{ atm}$; $P_1 = P_{*}^{\text{He}}|_T = 65665\text{ Pa}$;

$$P_2 = P_{*}^{\text{CH}_4}|_{T-P_{k\phi}} = 74795\text{ Pa}; \text{ использовался уголь шахты «Трудовская»}$$

(пласт m_3) массой $m_{\text{coal}} = 20\text{ g}$, размер гранул угля в образце 0.2–0.25 mm, $T = 293\text{ K}$, параметр $K = 1.024$.

$$\begin{aligned} Q_{\text{ads}} &= \frac{P_{*}^{\text{CH}_4}|_{T-P_{k\phi}}}{P_n} \frac{V}{T-P_{k\phi}} - K \frac{P_{*}^{\text{He}}|_T}{P_n} \frac{V}{T} = \\ &= \frac{74795 \cdot 1.92 \cdot 10^{-3}}{10^5} \frac{273}{293 - 0.42 \cdot 28.5} - 1.024 \frac{65665 \cdot 1.92 \cdot 10^{-3}}{10^5} \frac{273}{293} = \\ &= 195 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3 = 195\text{ cm}^3. \end{aligned}$$

Таким образом, удельный объем Q_{ads} метана, адсорбированного на сухом угле шахты «Трудовская», составляет $Q_{\text{ads}} = 195/20 \approx 9.7 \pm 0.6\text{ cm}^3/\text{g}$. Это – количество метана, приведенное к нормальному давлению и нормальной температуре, которое к моменту времени τ эмитирует с поверхности открытых пор и гранул 1 g сухого угля в гранулах размером 0.2–0.25 mm при

условии, что исходное давление свободного метана равно 28.5 atm, а температура угля и метана 25°C.

Абсолютная погрешность измерений:

- объема накопительного сосуда – $\pm 0.01 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$;
- температуры контейнера с углем – $\pm 0.5^\circ\text{C}$;
- давления сжатого газа в контейнере (приборная погрешность) – $\pm 10 \text{ kPa}$;
- давления газа в накопительном сосуде: приборная погрешность – $\pm 1 \text{ Pa}$, методическая – $\pm 1000 \text{ Pa}$.

Абсолютная погрешность в расчетах объема метана, адсорбированного на поверхностях угля массой 20 g, составляет 11.7 cm^3 . Основной вклад в погрешность вносит выбор момента τ регистрации давления.

Исследования показывают, что объем адсорбированного метана зависит и от размера фракции угля. Так, для угля в гранулах размером 2–2.5 mm величина удельной адсорбции меньше почти на порядок.

Результаты измерений и их анализ

На рис. 4 показана зависимость объема адсорбции на углях от давления в диапазоне от 0.9 до 3.5 МПа. (Для углей шахт им. А.А. Скочинского, «Ясиновская глубокая» и «Холодная балка» величина адсорбции меньше ошибки ее определения и поэтому на рисунке не показана.)

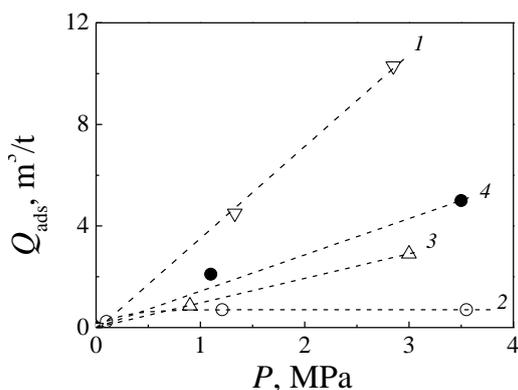


Рис. 4. Изменение емкости адсорбционного слоя метана Q_{ads} на открытых поверхностях сухого угля при изменении давления в газовой фазе в диапазоне $P > 0.1 \text{ МПа}$. Данные для углей шахт: «Трудовская» – 1, «Известия» – 2, им. А.Ф. Засядько – 3, им. Е.Т. Абакумова – 4

Видно, что для углей с выходом летучих более 35% зависимость Q_{ads} от P близка к линейной во всем диапазоне давлений. Это можно объяснить в рамках представлений о том, что уголь низкой метаморфизации имеет большую открытую поверхность, доступ газа к которой обеспечивается порами и трещинами большого сечения. При этом сорбция метана еще не достаточно велика для того, чтобы заполнить все «посадочные места» на поверхности. В антраците, наоборот, уже при давлениях метана до 0.1 МПа заметны проявления эффекта насыщения: зависимость Q_{ads} от P носит нелинейный характер, указывая на скорое заполнение всех посадочных мест на открытой поверхности антрацита. В этом случае доступная для адсорбции

поверхность невелика, так как проникновение метана в микропоры за столь короткое время (несколько секунд) незначительно.

Исследования показали, что объем адсорбированного метана зависит и от размера фракции угля. Так, для угля в гранулах размером 2–2.5 mm величина удельной адсорбции меньше почти на порядок.

На рис. 5,а показаны результаты оценок величины адсорбции метана на углях метаморфического ряда при 25°C и давлении насыщения 3 МПа. Видно, что на углях низкой метаморфизации адсорбция больше, чем на антраците. Обращает на себя внимание полученная оценка объема метана на поверхности угля шахты «Трудовская» – более 9 м³/t. На первый взгляд, она может показаться ошибочной, поскольку хорошо известно, что средне-суточная газообильность этой шахты не превышает 5 м³/t. Несоответствие связано с тем, что в опытах мы используем сухой уголь, а в естественных условиях его влажность достигает 13%. Именно влага, содержащаяся в угле, уменьшает его газоносность. Это подтверждают данные измерений [7], согласно которым при равновесном давлении метана 3 МПа газоносность сухого угля составляет 16.9 м³/t.

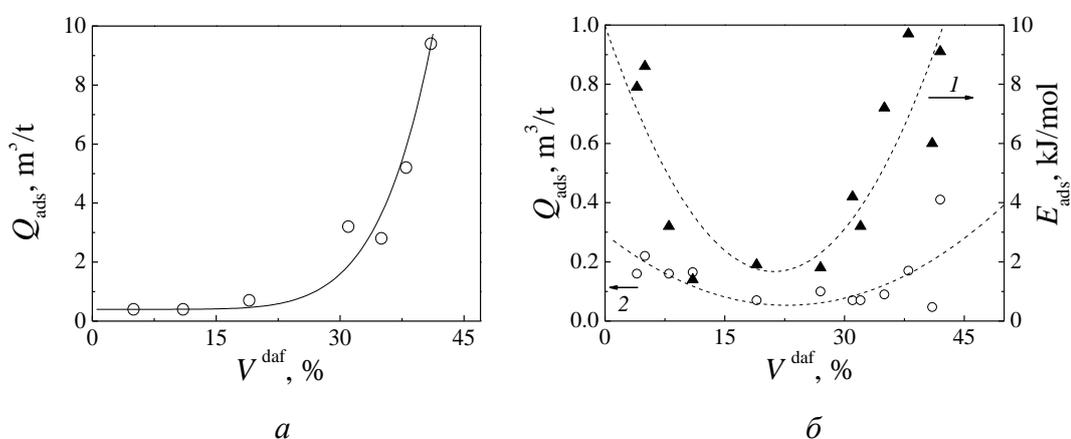


Рис. 5. Параметры адсорбции метана на углях метаморфического ряда при температуре 25°C: а – объем адсорбции при давлении метановой среды 3 МПа; б: 1 – объем адсорбции при давлении метановой среды 0.095 МПа, 2 – теплота адсорбции [3]

Полезно сравнить параметры адсорбции при высоких и низких давлениях метановой среды. На рис. 5,б приведены данные по адсорбции метана при давлении 0.095 МПа (кривая 1) и энергии связи E_{ads} метана с поверхностью углей различной степени метаморфизма (кривая 2).

Видно, что при высоком давлении закономерность изменения объема Q_{ads} при изменении V^{daf} существенно отличается от той, которая наблюдается при давлении низком. Если в последнем случае величина Q_{ads} явно коррелирует с энергией связи, то для высоких давлений подобная корреляция незаметна. Между тем она все же присутствует, но только в области величин $V^{daf} > 30\%$. Согласно физике сорбционных процессов необходимым услови-

ем для корреляции между Q_{ads} и E_{ads} должно быть наличие свободных сорбирующих центров на поверхности сорбента. При высоких давлениях это условие реализуется только в случае достаточно большой открытой поверхности, которой обладают угли низкой метаморфизации [8,9].

Выводы

Установлена закономерность изменения объема метана на открытой поверхности ископаемых углей метаморфического ряда в диапазоне комнатных температур при давлениях метана более 0.1 МПа. Обнаружено, что адсорбция повышается с ростом содержания летучих веществ в углях. Характер ее изменения указывает на наличие свободных центров сорбции, в результате чего возможна корреляция между объемом адсорбции и энергией связи метана с поверхностью угля. В случае больших давлений это наблюдается только для молодых углей, а при низких давлениях – для углей всего метаморфического ряда.

1. *Я.И. Френкель*, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
2. *В.А. Васильковский*, Горноспасательное дело: сб. науч. тр., НИИГД, Донецк (2011), с. 45–52.
3. *В.А. Васильковский, М.М. Довбнич, Я.В. Мендрий*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Днепрпетровск (2015), вып. 18.
4. *А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Я.В. Шажко*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2007), вып. 10, с. 29–38.
5. *В.А. Васильковский*, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2013), вып. 16, с. 18–32.
6. *Таблицы физических величин: справочник*, И.К. Кикоин (ред.), Атомиздат, Москва (1976), с. 67–75.
7. *Каталог коллекторских свойств каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов*, Изд-во МакНИИ, Макеевка–Донбасс (1985).
8. *H. Gan, S.P. Nandi, P.L. Walker, Jr.*, Fuel **51**, 272 (1972).
9. *И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман*, Распределение метана в порых ископаемых углей, Наука, Москва (1975).

V.A. Vasilkovskiy, M.V. Dovbnich, Ya.V. Mendrii

ADSORPTION OF METHANE BY FOSSIL COALS IN THE RANGE OF ROOM TEMPERATURES AND PRESSURES ABOVE 0.1 MPa

Methane adsorption by fossil coals in the pressure range of 0.9–3.5 MPa is studied by a volume method. Signs of saturation of the adsorption layer are not found in the coals with a volatile content more than 30%. The transition to a low metamorphism coals is accom-

panied by an increase in the volume of adsorption, which is due to the presence of free sorption sites on the exposed surface of young coal. Thus, there exists a correlation between the volume of adsorption and the binding energy of methane and the coal surface.

Keywords: methane, coal, adsorption, binding energy, heat

Fig. 1. Pressure (P) and temperature dependence of compressibility χ of helium and methane (the temperature is indicated near the related lines, °C). The reference data are used [6]

Fig. 2. Nomographic chart of the pressure (P_k) and temperature dependence of K of the methane-helium pair (the temperature is indicated near the related lines, °C)

Fig. 3. Time dependence of pressure $P(t)$ in the storage container during the release of compressed helium (1) and methane (2) from the container with coal (20 g of coal extracted in Trudovskaya mine; the initial equilibrium pressure of the compressed gases is 2.85 MPa; the container volume is 1920 cm³)

Fig. 4. Capacity of the adsorption layer of methane Q_{ads} formed on the surface of dry coal vs the pressure in the gas phase in the range of $P > 0.1$ MPa. The data are related to the coal extracted in the following mines: «Trudovskaya» – 1, «Izvestiya» – 2, mine named after A.F. Zasyad'ko – 3, mine named after E.T. Abakumov – 4

Fig. 5. Parameters of methane adsorption by coals of metamorphic series at the temperature of 25°C: a – adsorption volume under the pressure of methane medium of 3 MPa; \bar{b} : 1 – adsorption volume under the pressure of methane medium of 0.095 MPa, 2 – adsorption heat [3]