

PACS: 66.30.-h, 67.80.Jd, 68.45.Da

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

ЭМИССИЯ МЕТАНА ИЗ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ В УСЛОВИЯХ ПОВЫШЕННОГО ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 14 июня 2013 года

Методами протонного ядерного магнитного резонанса (ЯМР) и термогравиметрии исследуются эффекты влияния воды на процесс эмиссии метана из пористой структуры угольного вещества. В качестве образца используется длиннопламенный уголь ранней стадии углефикации. Показано, что для увлажненного образца энергия активации эмиссии CH_4 уменьшается по сравнению с сухим углем. Физическим механизмом ускорения эмиссии метана в условиях высоких давлений в угольных шахтах на больших глубинах является активная роль молекул H_2O , которые замещают молекулы CH_4 на активных центрах сорбции поверхности порового пространства угольного вещества.

Ключевые слова: влажность, метан, уголь, энергия активации, ЯМР

Методами протонного ядерного магнітного резонансу (ЯМР) і термогравіметрії досліджуються ефекти впливу води на процес емісії метану з пористої структури вугільної речовини. Як зразок використовується довгополумене вугілля ранньої стадії вуглефікації. Показано, що для зволоженого зразка енергія активації емісії CH_4 зменшується в порівнянні з сухим вугіллям. Фізичним механізмом прискорення емісії метану в умовах високих тисків у вугільних шахтах на великих глибинах є активна роль молекул H_2O , які заміщують молекули CH_4 на активних центрах сорбції поверхні порового простору вугільної речовини.

Ключові слова: вологість, метан, вугілля, енергія активації, ЯМР

Введение

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 [1], 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 [2].

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 в [2,3]. Показано, что фазовое состояние воды при большой влажности в основном определяется жидкостью, а при низкой – парообразным состоянием.

Увлажнение угольного пласта при шахтной разработке – необходимое требование, обеспечивающее снижение содержания метана в очистном забое. Последнее гарантирует более безопасные условия добычи угля. Кроме того, изучение влияния естественной влажности на метаноемкость угля является актуальной практической и теоретической задачей. Такой физический 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. Поэтому цель настоящего исследования – определение параметров массопереноса метана в предварительно увлажненных образцах угля.

Аппаратура и методика измерений

Методика экспериментов включала насыщение углей, измельченных до фракции с размером частиц 2–2.5 mm, парами воды при температуре 30–35°C 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 автодинного и спин-эхо спектрометров, а также гравиметрическим способом в широком диапазоне температур (от –155 до 80°C). Заданную температуру от минимальной до комнатной при ЯМР-измерениях поддерживали с точностью ± 1 К с помощью проточного азотного криостата [4]. Для регистрации температуры использовали промышленный микропроцессорный измеритель-регулятор ТРМ-101 УУ. Разделение компонент флюидов (метана и воды) проводили 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 [5]. Измерения проводили для увлажненных и сухих образцов при равных условиях и температурах, чтобы обеспечить сравнение данных.

Обсуждение результатов

Основным результатом исследования температурной зависимости времени спин-спиновой релаксации T_2 и ширины ΔH резонансной линии поглощения водорода ^1H является разделение полного сигнала на три компоненты – угольное вещество, воду и сорбированный метан (рис. 1).

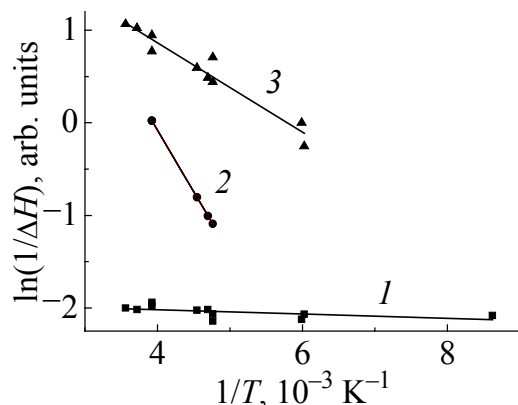


Рис. 1. Аррениусова зависимость времени спин-спиновой релаксации $T_2 \sim 1/\Delta H$ для трех компонент системы уголь (1)–вода (2)–метан (3) для длиннопламенного угля. E_a , kJ/mol: 2 – 11.6, 3 – 4

Графики зависимости $\ln(1/\Delta H)$ от обратной температуры построены с учетом $T_2 \sim 1/\Delta H$. Определение тангенса 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. Для воды получено $E_a = 11.6$ kJ/mol, для метана, обладающего наибольшей подвижностью, $-E_a = 4.0$ kJ/mol. Эти данные являются усредненными по всему объему пор, имеющих размеры в большом диапазоне.

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 (длиннопламенного – марки Д) получена энергия активации $E_a = 6$ kJ/mol, а для сухого угля $E_a = 18$ kJ/mol. В условиях длительного увлажнения образцов D_{eff} метана по величине сравним с коэффициентом диффузии метана в воде. При этом в интервале температур от -10 до $+80^\circ\text{C}$ аррениусова зависимость D_{eff} слабо выражена. Этот результат означает, что диффузия метана в предварительно увлажненном угле определяется переносом молекул CH_4 в объеме крупных пор. Создается ситуация, аналогичная для CO_2 и CH_4 , когда инъекция CO_2 в угольный пласт приводит к ускорению десорбции метана [6]. При этом молекулы CO_2 вытесняют молекулы метана, так как они имеют более высокие значения энергии связи. В увлажненных образцах угля молекулы H_2O в результате дипольного взаимодействия с активными центрами поверхности пор снижают общую метаноемкость, приводя к уменьшению энергии активации десорбции CH_4 [3].

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 [7]. На рис. 2 показана зависимость коэффициента самодиффузии H_2O от влажности для угля марки Д. Эти данные получены с помощью измерений на спектрометре спин-эхо при поэтапном просушивании влагонасыщенных образцов. Амплитуда сигнала

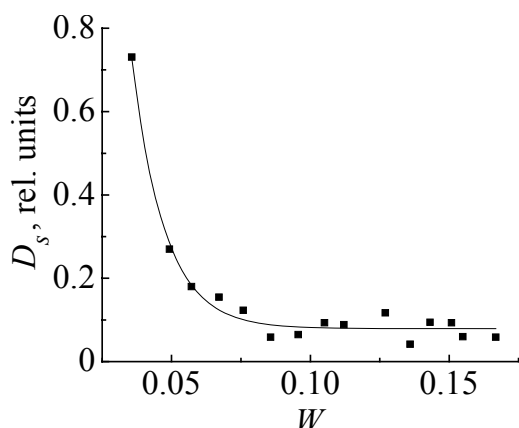


Рис. 2. Зависимость коэффициента самодиффузии воды от влажности в порах длиннопламенного угля

эффицент 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 рис. 2, характерно для пористых сред с крупными порами [7], что соответствует марке угля Д.

представлена в [5] в виде функции, включающей время спин-спиновой релаксации T_2 и коэффициент самодиффузии D_s . Средневзвешенное значение D_s определяется равенством

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

где p_l, p_v – доля ($p_l + p_v = 1$) и D_l, D_v – коэффициенты самодиффузии соответственно жидкой и парообразной составляющих H_2O . При уменьшении влажности образцов все более существенный вклад в ко-

Выводы

На основании проведенного исследования можно утверждать, что на больших (800–1500 м) глубинах в условиях высоких давлений и температур увлажненных угольных пластов создаются условия повышенного газовыделения за счет перераспределения сорбированных флюидов на стенках пор. Уменьшение энергии связи CH_4 кроме других факторов приводит к увеличению эффективного коэффициента диффузии, характеризующего скорость газовыделения.

1. E. Battistutta, A.A. Eftekhari, H. Bruining, and K.-H. Wolf, *Energy Fuels* **26**, 746 (2012).
2. S.A. Mohammad, K.A.M. Gasem, *Energy Fuels* **26**, 557 (2012).
3. S. Day, R. Sakurovs, S. Weir, *Int. J. Coal Geology* **74**, 203 (2008).
4. А.Н. Молчанов, Физико-технические проблемы горного производства. Сб. научн. тр., Ин-т физики горных процессов НАН Украины, Донецк (2011), вып. 14, с. 42.
5. А.Д. Алексеев Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Дончук, *ФТВД* **20**, № 3, 150 (2010).
6. С.В. Слостунов, Г.Г. Каркашадзе, К.С. Коликов, *ГИАБ* **11**, № 12, 414 (2009).
7. R. Valiullin, P. Kortunov, J. Kärger and V. Timoshenko, *J. Chem. Phys.* **120**, 11804 (2004).

*T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitsky, A.V. Vishnyakov,
I.G. Kostenko, T.V. Pichka*

METHANE EMISSION FORM FOSSIL COAL UNDER INCREASED MOISTURE CONTENT

Effect of water on methane emission from porous structure of coal is studied by proton NMR and thermo-gravimetric analysis. Watering effect on sorption properties of a porous sorbent, i.e. fossil coal, is considered. The investigation is aimed at evaluation of the change of activation energy of methane desorption with respect to the dry check samples. Long-flame coal of early stage of rank was used for tests. Desorption time dependence of the width of NMR line and mass loss of the methane-saturated sample were measured in the wide temperature range from -155 to 80°C . It was demonstrated that activation energy of the CH_4 emission from a moistened sample was less that of dry coal. Physical mechanism of acceleration of methane emission under high pressure in deep coal mines is active role of H_2O molecules that substitute CH_4 at active sorption centers of the surface of threshold space of coal.

The investigation allows statement that at great depth (800–1500 m), under high pressure and temperature of watered coal beds, conditions of advanced gas release are formed due to redistribution of fluids adsorbed at pore walls. Among other factors, reduction of the binding energy of CH_4 results in increase in the effective diffusion coefficient, that characterizes the rate of gas release.

Keywords: moisture, methane, coal, activation energy, NMR

Fig. 1. Arrhenius plot of the time of spin-spin relaxation $T_2 \sim 1/\Delta H$ for three components of the system of coal (1)–water (2)–methane (3) for long-flame coal. E_a , kJ/mol: 2 – 11.6, 3 – 4

Fig. 2. Moisture dependence of self-diffusion coefficient of water in pores of long-flame coal