УДК 622.831 (043.3)

А.Т.КАРМАНСКИЙ, *канд. техн. наук*, *ст. научный сотрудник*, *kaf.sgp @ mail.ru*
Санкт-Петербургский государственный горный институт (*технический университет*)

A.T.KARMANSKY, *PhDr. tech. Sci*, *Senior Research Fellow*, *kaf.sgp @ mail.ru*
Saint-Petersburg State Mining Institute (*Technical University*)

ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ПРИ НАСЫЩЕНИИ УГЛЯ ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА

Разработана установка для исследований взаимодействия угля с газом и газоистечения с поверхности угля гравиметрическим методом при давлении метана до 6 МПа. Зависимость между сорбционной способностью и стадией метаморфизма объясняется микроструктурой угля. Показатели адсорбции – приращение объема и скорость изменения давления при адсорбции – могут быть использованы для прогноза выбросоопасности угля и газа.

Ключевые слова: модель адсорбции, десорбция, метаморфизм, сорбционная способность, уголь, метан, диоксид углерода.

INVESTIGATIONS OF THE MECHANISM OF METHANE DESORPTION IN COAL SATURATION WITH CARBON DIOXIDE

The article considers the developed unit for investigations of interaction between coal and gas, and gas outflow from the coal surface by gravimetric method under gas pressure up to 6 MPa. Relationship between the sorption ability and metamorphism stage is explained by the microstructure of coal. The adsorption increment indices of volume V and velocity of changes in pressure P – during adsorption may be used for prediction of outburst-hazard of coal and gas.

Key words: adsorption model, desorption, metamorphism, sorption ability, coal, methane, carbon dioxide.

Введение. Для снижения газообильности горных выработок широко применяется предварительная дегазация источников газовыделения. Однако все имеющиеся рекомендации по дегазации угольных пластов рассчитаны на наиболее благоприятные условия их отработки. Влияние на процесс дегазации горного давления, тектонической нарушенности, структурных особенностей пластов, вопрос сохранения работоспособности дегазационных скважин, повышение их дегазирующей роли практически не рассматриваются.

В задачах исследований, необходимых для решения проблемы извлечения метана, представляют интерес методологические вопросы изучения процессов десорбции в природных газонасыщенных углях при нагнетании в пласт углекислоты.

Решение этой задачи требует обоснования и разработки методов воздействия на

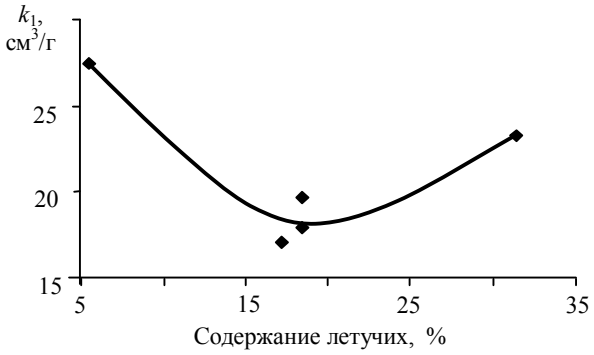


Рис.1. Зависимость постоянной Ленгмюра k_1 от степени метаморфизма угля

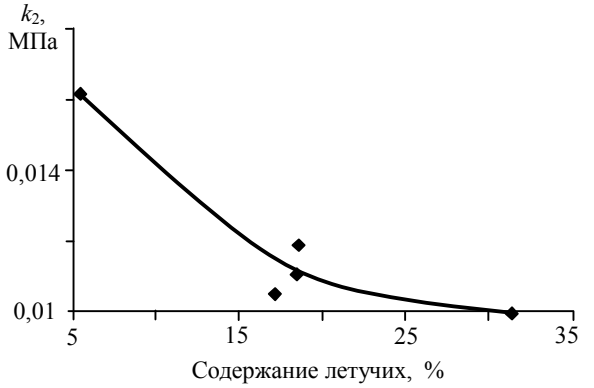


Рис.2. Зависимость постоянной Ленгмюра k_2 от степени метаморфизма угля

угольный массив, способных привести к возникновению в угле достаточно интенсивных потоков содержащегося в нем метана к вскрытым участкам массива, например к пробуренным в нем скважинам, из которых метан можно было бы извлекать в виде свободного газа.

Целью работы является проведение исследований механизма десорбции метана при насыщении угля углекислым газом.

Для решения поставленной задачи была создана специальная установка для исследования взаимодействия угля с метаном при давлении до 6 МПа и получения изотерм адсорбции и десорбции гравиметрическим методом.

Методика проведения исследований. После предварительного вакуумирования образцы угля насыщались в камере метаном. Давление газа повышали отдельными небольшими шагами после выдержки предшествующего значения давления в течение времени, достаточного для установления квазиравновесности газонасыщения. Достижение этого состояния фиксировалось по наблюдаемому прекращению изменения давления газа. Исследования проводились с использованием фракции угля 0,07-0,1 мм. Были исследованы процессы газопоглощения в интервале значений давления газа от 0,1 до 4,5 МПа со ступенями 0,5; 1,0; 3,5; 4,5 МПа. В каждом эксперименте образец предварительно вакуумировали в течение 120 мин до достижения давления порядка 6,7 Па ($5\cdot10^{-2}$ мм рт. ст.). На каждой ступени повышения давления время выдержки для достижения равновесного состояния составляло 120 мин. Время выдержки при максимальном давлении насыщения составляло не менее 24 ч. Объем навески составлял порядка $7{,}0\cdot10^{-5}$ м^3.

Анализ моделей адсорбции – Ленгмюровой модели, а также изотерм Фрейндлиха и Брюнауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ) позволил сделать вывод, что при давлении и температуре метана, которые существуют в угле, Ленгмюрова модель наиболее пригодна для описания состояния системы уголь – газ [2, 3].

Для описания десорбции шахтного метана на основе закона Дарси об эмиссии из однородного твердого тела и твердого тела, содержащего систему трещин, в данной работе используется эмпирическое уравнение Эйрея. Показатель степени времени эмиссии n, зависящий, согласно закону Эйрея, от трещиноватости твердого тела, составляет 0,3-0,5.

Анализ результатов. Для всех образцов углей были выполнены: петрографический анализ, построены изотермы Ленгмюра и определены постоянные k_1 и k_2 (рис.1 и 2): k_1 – максимальная теоретическая газоемкость угля (мономолекулярный слой адсорбата), см^3/г; k_2 – мера взаимодействия между углем и газом, МПа$^{-1}$.

Минимальное значение постоянной k_1 отмечается при содержании летучих 20 % (рис.1). Постоянная k_2 возрастает с увеличением стадии метаморфизма (рис.2). Сорбционная способность угля при постоянной температуре полностью соответствует модели Ленгмюра. Постоянная Эйрея n изменяется в зависимости от стадии метаморфизма также, как и k_1, т.е. имеет минимум при 20 % летучих.

Как показывают результаты исследований (рис.3), сорбционная способность угля возрастает с увеличением стадии метаморфизма во всем исследованном диапазоне давления насыщения. Она минимальна при содержании летучих около 20 %. При их содержании более 20 % сорбционная способность угля возрастает незначительно. Сорбционная способность угля при насыщении углекислым газом значительно выше, чем при насыщении метаном (рис.4).

Зависимость между сорбционной способностью и стадией метаморфизма объясняется микроструктурой угля. Уголь представляет собой скопление ароматических колец атомов углерода с алифатическими цепочками, тянущимися от колец [1]. Ароматические и алифатические скопления свободно-эквивалентны соответственно связанному углероду и содержанию летучих.

У углей с высоким содержанием летучих ароматические скопления малы, беспорядочно ориентированы и слабо связаны с большим поровым пространством. У углей с меньшим содержанием летучих скопления ароматических колец крупнее, более упорядочены и прочны, с меньшим количеством боковых цепочек. С увеличением стадии метаморфизма (летучих менее 20 %) достигается структура, почти полностью состоящая из ароматических колец.

При десорбции метана при равновесном давлении насыщения 1,5 МПа наблюдается иная картина. Угли более высокой стадии метаморфизма (с меньшим значением выхода летучих) легче отдают сорбированный метан. При этом максимальное количество метана (до 80 %) выходит в течение первых 3 мин. Далее изотермы десорбции выполаживаются и процесс практически заканчивается в течение 60 мин (рис.5).

Характерно, что процесс десорбции CO_2 более длительный (рис.5), он заканчивается полностью через 8-10 ч. Объем сорбированного углекислого газа превысил объем сорбированного метана почти в 2 раза.

С целью выяснения механизма десорбции метана при насыщении угля углекислым газом был проведен эксперимент совместного десорбирования из образца угля CO_2 и CH_4. Порядок проведения эксперимента следующий: вначале образец насыщался CH_4 до давления насыщения равного 3,0 МПа. Время выдержки при этом давлении составило 24 ч. Затем давление было сброшено до 0,1 МПа и закачан углекислый газ до давления 3,0 МПа. Время выдержки при этом давлении также составило 24 ч.

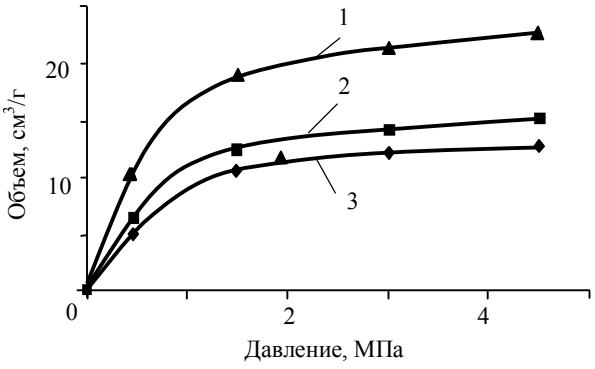


Рис.3. Изотермы сорбции метана углем при t = 20 °С

Уголь: 1 – тощий (Прокопьевск, шахта «Талдинская»); 2 – жирный (Воркутское месторождение, шахта «Воргашорская»); 3 – коксовый жирный (Воркутское месторождение, шахта «Северная»)

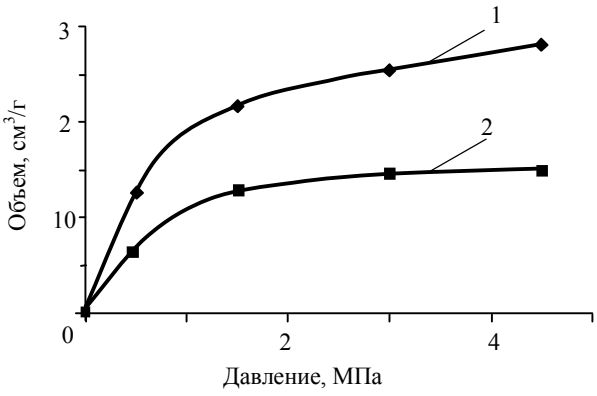


Рис.4. Изотермы сорбции CO_2 (1) и CH_4 (2)

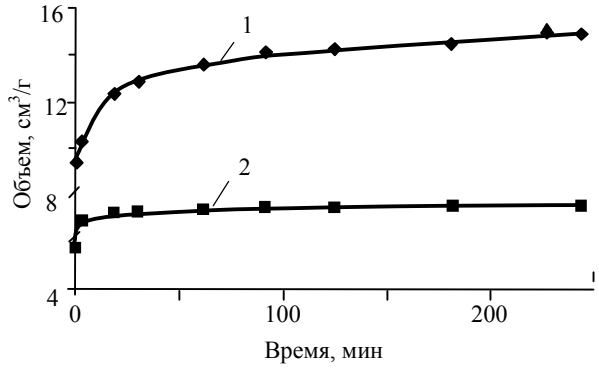


Рис.5. Изотермы десорбции CO_2 (1) и CH_4 (2) при равновесном давлении 1,5 МПа (шахта «Северная»)

При этом расчетное соотношение метана и закачанного углекислого газа составило соответственно 24,37 и 75,63 % от общего объема. Далее измерительная капсула была присоединена к хроматографу и определялось процентное содержание газов в исходящей струе. Анализ полученных результатов не позволяет сделать однозначный вывод о замещении метана углекислым газом.

Таким образом, изотерма (адсорбции) Ленгмюра описывает адсорбцию метана и углекислого газа углем достаточно точно. Постоянная k_1, которая соответствует теоретической максимальной адсорбционной способности, изменяется в пределах 15-43 м^3/т. Постоянная k_2, которая относится к адгезии между газом и углем, изменяется в пределах 0,0099-0,0167 МПа$^{-1}$.

Коэффициент Эйрея n, выражающий зависимость время – эмиссия газа, изменяется в зависимости от сорта угля. Уравнение эмиссии Эйрея можно применять для описания десорбции газа из угля.

Зависимость между сорбционной способностью и стадией метаморфизма объясняется микроструктурой угля. Уголь представляет собой скопление ароматических колец атомов углерода с алифатическими цепочками, тянущимися от колец. Ароматические и алифатические скопления свободно-эквивалентны связанному углероду и содержанию летучих соответственно. Показатели адсорбции – приращение объема ΔV и скорость изменения давления ΔP при адсорбции – могут быть использованы для прогноза выбросоопасности угля и газа.

Анализ предварительных исследований результатов совместной десорбции CO_2 и CH_4 по хроматограммам не позволяет сделать однозначный вывод о замещении метана углекислым газом. Исследования по совместному десорбированию CO_2 и CH_4 следует продолжить с целью получения достоверных результатов замещения метана диоксидом углерода на монолитных образцах с учетом вида напряженного состояния.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Русьянова Н.Д.* Углехимия. М.: Наука, 2000. 316 с.

2. *Эттингер И.Л.* Физическая химия газоносного угольного пласта. М.: Наука, 1981. 112 с.

3. *Lanqmuir I.* The Constitution of Fundamental Properties of Solids and Liquid // J.Am.Chem. Soc., 1916. V. 38, pp. 2221-2295.

REFERENCES

1. *Rusyanova N.D.* Coal chemistry. M.: Nauka, 2000, 316 p.

2. *Ettinger I.L.* Physical chemistry of gas-bearing coal seam. M.: Nauka, 1981. 112 p.

3. *Langmuir I.* The Constitution of Fundamental Properties of Solids and Liquids // J. Am. Chem. Soc., 1916.V. 38, pp 2221-2295.