

PACS: 68.43.h

В.А. Васильковский<sup>1</sup>, М.М. Довбнич<sup>2</sup>, Я.В. Мендрий<sup>2</sup>

## ПАРАМЕТРЫ АДСОРБЦИИ МЕТАНА НА ПОВЕРХНОСТИ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ В ДИАПАЗОНЕ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУР И ДАВЛЕНИЙ ДО 0.1 МПа

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины

<sup>2</sup>Днепропетровский национальный горный университет

Статья поступила в редакцию 12 марта 2016 года

*Объемным методом изучена адсорбция метана на углях в диапазоне давлений меньше 0.1 МПа. Обнаружена корреляция между объемом и теплотой образования адсорбированного слоя метана в метаморфическом ряду ископаемых углей. Изменения параметров адсорбции в указанном ряду объясняются изменениями химического потенциала локального окружения и вследствие этого искажениями распределения зарядовой плотности электронов вблизи центров сорбции.*

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

*Об'ємним методом вивчено адсорбцію метану на вугіллі в діапазоні тисків менше 0.1 МПа. Виявлено кореляцію між об'ємом адсорбованого шару метану й теплотою його формування в метаморфічному ряді вкопного вугілля. Зміна параметрів адсорбції у зазначеному ряді пояснюється змінами хімічного потенціалу локального оточення і внаслідок цього спотвореннями розподілу зарядової щільності електронів поблизу центрів сорбції.*

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

### Введение

Сценарий движения метана в угольном пласте зависит не только от механических свойств угля, но и от параметров газовой подсистемы, фазового состояния метана, его распределения в веществе угля. Поэтому разработка физических методов определения фазовых состояний метана, его объема и формы распределения в веществе угля остается актуальной задачей.

История изучения системы уголь–метан позволяет предположить, что в общем случае имеет смысл говорить о четырех видах состояний метана: 1) свободном газе в макропорах и трещинах, 2) конденсированном состоянии при объемном заполнении микропор, 3) абсорбированном, с образованием твердого раствора метана в угле и 4) адсорбированном состоянии на поверхности угля [1].

В литературе подробно освещены первые три состояния. Дискутируется также их роль в формировании газоносности угля. Представления об адсорбированном состоянии молекул газа востребованы в основном для описания сорбции в порах угля или доказательства существования газового конденсата низкой плотности как, например, в модифицированной теории объемного заполнения микропор [2,3].

Информация об адсорбции молекул газа на ископаемом угле представлена в литературе данными о низкотемпературной сорбции азота [4,5]. Попытки оценить количество «поверхностного» газа при более высоких температурах, характерных для естественного залегания угольного пласта, терпели неудачу, поскольку он теряется еще во время расконсервации системы уголь–газ. Кроме того, как следует из работы [6], адсорбция в указанных условиях почти на два порядка слабее, чем при температурах, близких к переходу газа в жидкое состояние.

Первая информация о количестве метана на угле *в диапазоне комнатных температур* появилась сравнительно недавно [7,8]. Это стало возможным после разработки соответствующих методов измерений. Их апробация проводилась с использованием одного образца каменного угля, поэтому обсуждение результатов в указанных работах касалось только уточнения деталей реализации методов. Для выявления особенностей образования адсорбционного слоя у поверхности угля нужны экспериментальные данные с использованием углей всего метаморфического ряда. Известно, что объем адсорбции зависит от площади поверхности сорбента, количества свободных центров сорбции и энергии связи газа с веществом угля. Логично предположить, что значение этих факторов неодинаково для углей различной степени метаморфизма и зависит также от давления газа. Последнее обстоятельство, а именно зависимость от давления и связанное с этим различие экспериментальных методик побудили автора представить полученный материал в виде отдельных публикаций о параметрах адсорбции при давлениях больше и меньше 0.1 МПа.

Целью исследований является установление закономерностей изменения объема адсорбции метана и энергии его взаимодействия с открытой поверхностью ископаемых углей в ряду метаморфизма. В данной статье представлены результаты, полученные при давлениях метана ниже 0.1 МПа.

### Экспериментальная часть

Для исследований использовали установку, позволяющую производить прецизионные измерения давления (или объема) и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени [9]. Ее основными элементами являются два сосуда, сообщение между которыми регулируется вентилем. Первый сосуд известного объема заполнен газом (гелием, неоном или метаном), давление которого измеряется датчиком давления, второй – представляет собой вакуумированную металлическую капсулу с измельченным

углем. В исходном состоянии сообщение между сосудами отсутствует. После открывания вентиля газ из первого сосуда устремляется в капсулу, где он заполняет пустоты, сорбируется углем, в том числе и на его открытой поверхности. В ходе этого процесса изменение давления  $P$  газа в сосуде известного объема регистрируется с интервалом 0.65 s датчиком давления. Чувствительность датчика с аналогово-цифровым преобразователем менее 1 Pa.

Продолжительность выполнения всех операций, начиная с заполнения капсулы углем и завершая регистрацией изменения давления в сосуде известного объема, составляла не более 20 min. По завершении измерений капсулу вскрывали, а уголь после его удаления из капсулы взвешивали на аналитических весах. Опыты проводили при температуре 25°C. Сосуд известного объема и капсула были размещены в термостате, благодаря чему дрейф температуры газа не превышал одного градуса за 150 min.

В качестве сорбентов отобраны образцы углей 12 шахтопластов Донецкого бассейна с содержанием летучих веществ от 4 до 42%. Образцы измельченного угля в гранулах размером 0.2–0.25 mm массой 70 g предварительно прогревали в вакууме при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 180 min, после чего с помощью спектрометра ЯМР проводили контроль на отсутствие влаги. Каждый образец угля перед экспериментом ссыпали в металлическую капсулу и уплотняли, затем капсулу вакуумировали и изолировали от остальных элементов установки с помощью зажимов. Для экспериментов использовали газы, степень чистоты которых составляла 99.998.

Согласно методу регистрировали ход истечения гелия и метана из сосуда известного объема в капсулу с углем. Величину адсорбции определяли по разности объемов этих газов, поступивших в капсулу к моменту времени  $\tau$ , равному времени истечения гелия. Такой временной критерий выбран для того, чтобы метан как менее вязкий газ заполнял такой же объем пустот в трещинах и макропорах, что и гелий. (Согласно исследованиям [10,11] внедрение гелия в микропоры угля настолько слабо, что в данной методике им можно пренебречь.)

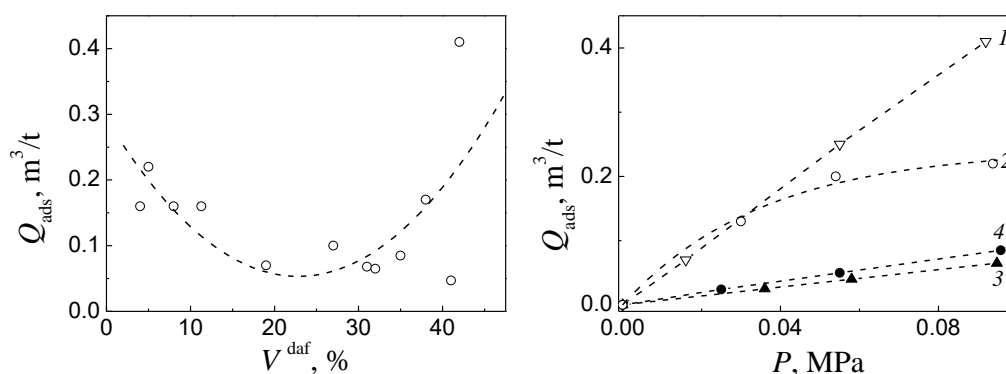
Удельный объем адсорбированного метана при нормальном давлении  $P_n = 10^5$  Pa вычисляли по формуле

$$Q_{\text{ads}} = V \left( \frac{P_0}{P_2} - \frac{P_0}{P_1} \right) \frac{P_2}{mP_n},$$

где  $P_0$  – начальное давление в сосуде известного объема;  $P_1$  и  $P_2$  – давление соответственно гелия и метана в сосуде к моменту времени  $\tau$ ;  $m$  – масса угля;  $V$  – объем сосуда.

На рис. 1 показаны результаты измерений адсорбции при давлении  $P_2 \approx 95$  kPa на углях метаморфического ряда. Зависимость  $Q_{\text{ads}}$  от содержания летучих веществ обнаруживает минимум, что может быть вызвано в равной мере малой площадью открытой поверхности угля, низкой концентрацией

сорбционных центров, а также сравнительно невысокой энергией связи метана с открытой поверхностью вещества угля.



**Рис. 1.** Характер зависимости величины адсорбции метана  $Q_{\text{ads}}$  от содержания летучих веществ  $V^{\text{daf}}$  в ископаемом угле. Размер гранул угля в навесках 0.2–0.25 mm, давление метана 95 kPa, температура 298 K

**Рис. 2.** Изменение емкости адсорбционного слоя метана  $Q_{\text{ads}}$  на открытых поверхностях угля при изменении давления  $P$  газовой среды в диапазоне  $P < 0.1$  MPa для углей шахт «Трудовская» (кривая 1), им. газеты «Известия» (2), им. А.Ф. Засядько (3), им. Е.Т. Абакумова (4)

Иная картина наблюдается для углей низкой метаморфизации и антрацитов: объем адсорбированного на их поверхности метана заметно возрастает (штриховой линией показана интерполяционная кривая зависимости  $Q_{\text{ads}}$  от  $V^{\text{daf}}$ ). Угли шахт «Трудовская» ( $V^{\text{daf}} = 42\%$ ) и им. Е.Т. Абакумова ( $V^{\text{daf}} = 38\%$ ) проявляют себя как материалы с открытыми порами большого сечения, которые обеспечивают быстрый доступ молекулам метана к большой сорбирующей поверхности. В случае антрацитов и «тощих» углей наличие пор большого сечения маловероятно. Поэтому повышение адсорбции  $Q_{\text{ads}}$  для этих материалов может указывать на сравнительно большую энергию связи метана с поверхностью антрацитов. Чтобы перейти от предположений к фактам, изучали адсорбцию  $Q_{\text{ads}}$  при других равновесных давлениях.

Рис. 2 иллюстрирует характер зависимости адсорбции  $Q_{\text{ads}}$  от давления метана  $P$  для углей нескольких шахт. (Абсолютная погрешность определения объема  $Q_{\text{ads}}$  при малых давлениях газа составляет  $\pm 0.02$  cm<sup>3</sup>/g.) Видно, что зависимость  $Q_{\text{ads}}$  от  $P$  для углей с большим (~ 38%) выходом летучих близка к линейной. 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 в диапазоне давлений метана до 0.1 MPa заметны проявления эффекта насыщения: зависимость  $Q_{\text{ads}}$  от  $P$  носит нелинейный характер, указывая на скорое заполнение всех посадочных мест на открытой поверхности антрацита; уже при малых

давлениях метана происходит насыщение адсорбционного слоя на поверхности гранул антрацита.

Для понимания физики образования адсорбционного слоя представляют интерес сведения об энергии связи метана с открытой поверхностью угля. Такая информация может быть получена при изучении теплоты адсорбции  $E$  метана на углях.

Как известно, измерения теплоты адсорбции могут быть прямыми (при помощи калориметрических методов) или косвенными (основанными на измерениях адсорбированных объемов). Величина адсорбции  $a$  определяется временем  $\tau$ , в течение которого молекула газа находится у поверхности адсорбента. Согласно уравнению Френкеля [6] среднее время жизни молекулы на поверхности  $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$ , где  $\tau_0$  – период колебаний адсорбированной молекулы,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура. Поэтому для адсорбции  $a$  справедливо выражение

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

Чтобы получить формулу для численного расчета теплоты адсорбции, найдем частную производную по температуре логарифма уравнения (1), приняв обозначение  $a(T) = Q_{\text{ads}}(T)$ :

$$\frac{\partial \ln Q_{\text{ads}}}{\partial T} = -\frac{E}{RT^2} \quad (\text{при постоянном давлении адсорбата}). \quad (2)$$

В этом уравнении  $Q_{\text{ads}}$  – удельный объем адсорбированного газа, который адсорбируется на поверхности единицы массы адсорбента (угля). Если известны значения  $Q_{\text{ads}}$  при температурах  $T_1$  и  $T_2$ , можно получить выражение для численного расчета теплоты адсорбции:

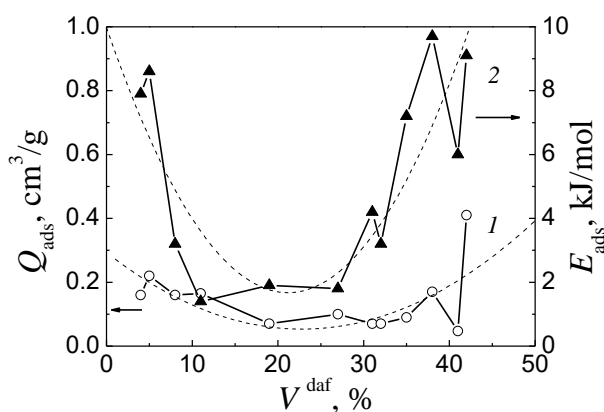
$$E = \frac{RT_1 T_2}{(T_2 - T_1)} \ln \left[ \frac{Q_1 P_2}{Q_2 P_1} \right]. \quad (3)$$

В этом выражении введен множитель  $P_2/P_1$  для приведения объема адсорбированного метана  $Q_2$ , полученного при температуре  $T_2$  и давлении газа  $P_2$ , к величине адсорбции при давлении  $P_1$ .

Результаты измерений теплоты адсорбции  $E$  на углях представлены на рис. 3. Заметно, что измеренные значения  $E$  меньше теплоты, определяемой с помощью прямых калориметрических измерений (8–20 кДж/моль) [12]. Это может быть связано с тем, что в последнем случае измерения ведутся при малых (несколько десятков паскаль) равновесных давлениях газов и низких температурах, при которых возможна частичная конденсация газа.

Вторая причина в том, что теплота адсорбции всегда самая большая при заполнении первого сорбционного слоя. И, наконец, третья причина, которая имеет непосредственное отношение к свойствам угольного вещества, – в наших опытах изучалось взаимодействие с *открытой поверхностью* угля, в то время как в упомянутых работах получали информацию о теплоте сорбции,

т.е. энергии взаимодействия с углем молекул газа, *внедренных в вещество* угля. Это случай, когда газовые молекулы окружены веществом угля со всех сторон.



**Рис. 3.** Параметры адсорбции метана на ископаемых углях с различным содержанием летучих веществ:  $\circ$  – объем  $Q_{\text{ads}}$  адсорбированного метана;  $\blacktriangle$  – теплота адсорбции  $E$  метана; штрихпунктирной линией показаны графики интерполяционных функций 1 и 2 с наименьшим среднеквадратичным отклонением от экспериментальных данных

Интересно сравнить, как изменяется адсорбция и теплота адсорбции  $E$  метана при равновесном давлении  $\sim 95$  кПа в метаморфическом ряду углей.

Как видно из рис. 3, экспериментальные данные для  $Q_{\text{ads}}$  и  $E$  имеют существенные отклонения от численных значений интерполяционных функций. По-видимому, это связано с тем, что количество метана в адсорбционном слое зависит не только от температуры или энергии связи метана с углем, но и от концентрации сорбционных центров на поверхности, от того, насколько поверхность открыта, доступна для молекул метана. Несмотря на указанные отклонения, графическое построение интерполяционных функций весьма полезно. Их визуальный анализ позволяет выявить тенденции в характере зависимости объема адсорбции метана и соответствующей ей теплоты от содержания летучих веществ в углях. Заметен похожий – близкий к параболическому – вид обеих зависимостей. Эта схожесть объясняется физикой образования у поверхности угля повышенной концентрации метана. Адсорбция метана вызвана взаимодействием его молекул с веществом угля, энергия которого характеризуется теплотой адсорбции  $E$  или, в случае открытой поверхности, энергией связи  $E = E_{\text{bind}}$  молекул метана с сорбционными центрами на угле.

Высокие и близкие по величине значения  $E$  для антрацитов и углей низкой метаморфизации позволяют полагать, что центры сорбции на поверхности таких углей имеют одинаковую химическую природу. Если это так, то в углях средней степени метаморфизма следует допустить наличие включений сорбирующих центров другой химической природы, поляризующий потенциал которых значительно слабее, чем в первом случае.

Такая интерпретация зависимости энергии  $E$  от  $V^{\text{daf}}$  подтверждается результатами исследований структуры макромолекул углей методом комбинационного рассеяния света (КРС) [13–15]. Спектр частот КРС в антрацитах, кроме узкой  $D$ -полосы, присущей графиту, содержит  $G$ -полосу, которую связывают с рассеиванием на дефектах графитовой структуры. Дефекты могут

быть обусловлены неупорядоченностью сеток атомов углерода и деформацией гексагональных ячеек в периферийной зоне углеродных пачек. Кроме этого, у крайних углеродных атомов изменяется локальное окружение, которое сопровождается искажениями распределения зарядовой плотности электронов углерода. Такие искажения индуцируют дипольный момент у молекул метана, что приводит к их адсорбции на антраците.

В углях низкой метаморфизации, несмотря на меньшее влияние углерода графитоподобных кластеров, его роль принимает на себя углерод метильной и метиленовой групп в алифатических цепях, которыми богаты указанные угли [16].

Более низкая энергия связи метана с углями в интервале  $V^{\text{daf}}$  от 15 до 25% может быть обусловлена тем, что в отличие от предыдущего случая здесь объем С–Н-групп значительно уменьшен, в результате чего становится заметным сорбирующий эффект других функциональных групп, содержащих кислород, азот и серу. Их сорбционный потенциал, видимо, достаточно мал по сравнению с элементами, включающими углерод, что приводит к уменьшению среднего значения параметра  $E$ . Изложенные соображения не противоречат результатам измерений КРС на ископаемых углях.

В заключение отметим, что предложенное объяснение особенностей изменения параметров адсорбции  $E$  и  $Q_{\text{ads}}$  в метаморфическом ряду углей следует рассматривать только как один из возможных вариантов интерпретации экспериментальных данных.

### Выводы

Установлена закономерность изменения объема адсорбционного слоя метана на открытой поверхности ископаемых углей метаморфического ряда в диапазоне комнатных температур при давлениях свободной фазы метана меньше 0.1 МПа. Обнаружено, что адсорбция максимальна для углей с содержанием летучих веществ более 32% и менее 12% и определяется в основном энергией связи метана с веществом угля.

Впервые экспериментально измерена дифференциальная теплота адсорбции метана на поверхности ископаемых углей. Обнаружено, что характер ее изменения в ряду метаморфизма подобен выявленному для объема метана в адсорбционном слое: теплота максимальна на краях метаморфического ряда и минимальна в его средней части. Изменение энергии взаимодействия метана с открытой поверхностью вещества углей различной степени метаморфизации объясняется изменением химического потенциала в окрестности сорбирующих центров.

1. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
2. *М.М. Dubinin*, in: Chemistry and Physics of Carbon, P.L. Walker, Jr. (ed.), Marcel Dekker New York (1966), p. 51–120.

3. М.М. Дубинин, ЖФХ **39**, 1305 (1965).
4. H. Gan, S.P. Nandi, P.L. Walker, Jr., Fuel **51**, 272 (1972).
5. И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман, Распределение метана в порах ископаемых углей, Наука, Москва (1975).
6. Я.И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Наука, Ленинград (1975).
7. В.А. Васильковский, Горноспасательное дело: сб. науч. тр., НИИГД, Донецк (2011), с. 45–52.
8. А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Я.В. Шажко, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. трудов, ИФГП НАН Украины, Донецк (2007), вып. 10, с. 29–38.
9. В.А. Васильковский, А.Н. Молчанов, С.Е. Дегтярь, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. трудов, ИФГП НАН Украины, Донецк (2010), вып. 13, с. 5–17.
10. В.А. Васильковский, Горноспасательное дело: сб. науч. трудов, НИИГД «Респиратор», Донецк (2013), вып. 50, с. 54–59.
11. В.А. Васильковский, Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр., ИФГП НАН Украины, Донецк (2013), вып. 16, с. 18–32.
12. С. Грэг, К. Синг, Адсорбция, удельная поверхность, пористость, Мир, Москва (1984).
13. F. Tuinstra, J.L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970).
14. S. Potgieter-Vermaak, N. Maledi, N. Wagner, J.H.P. Van Heerden, R. Van Grieken, J.H. Potgieter, Journal of Raman Spectroscopy **42**, 123 (2011).
15. А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, В.В. Трачевский, Л.И. Иващук, С.В. Зимица, ФТВД **20**, № 3, 126 (2010).
16. А.Т. Айруни, Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах, Наука, Москва (1987).

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

## THE PARAMETERS OF METHANE ADSORPTION ON THE SURFACE OF FOSSIL COAL AT THE ROOM TEMPERATURE AND WITHIN THE PRESSURE RANGE UP TO 0.1 MPa

Methane adsorption on coals has been studied at the pressure below 0.1 MPa by the volume method. A correlation has been observed between the volume and the heat of formation of the adsorbed methane layer in the metamorphic series of coals. Differences in the parameters of adsorption in the series are explained by the changes of the chemical potential of the local environment and, consequently, distortions of the distribution of the charge density of electrons near the adsorption centers.

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

**Fig. 1.** Methane adsorption  $Q_{\text{ads}}$  vs the content of volatile matters  $V^{\text{daf}}$  in fossil coal. The coal granule size is 0.2–0.25 mm, the methane pressure is 95 kPa, the temperature is 298 K

**Fig. 2.** Capacity of the methane adsorption layer  $Q_{\text{ads}}$  on the open coal surface in the gas pressure  $P$  range of  $P < 0.1$  MPa in the coal of Trudovskaya mine (curve 1), mine named



after Izvestiya magazine (2), mine named after A.F. Zasyad'ko (3), mine named after E.T. Abakumov (4)

**Fig. 3.** Parameters of the methane adsorption on fossil coals with the varied content of volatile matters:  $\circ$  – the volume of the adsorbed methane  $Q_{\text{ads}}$ ;  $\blacktriangle$  – the methane adsorption heat  $E$ ; the dashed line marks the interpolation functions 1 and 2 with the least mean square deviation from the experimental data