

12. Wollast R. Kinetics of the alteration of K-feldspar in buffered solutions at low temperature // Geochim et Cosmochim. Acta, 1967. — 31. — Н. 40–47.

© Петрова Л.О., 2004

УДК 622.411

Канд. техн. наук, САПУНОВ В.А. (Институт физико-органической химии и углехимии им. Л.М. Литвиненко НАН Украины), докт.геол.-мин.наук ПАНОВ Б.С. (ДонНТУ), канд. физ.-матем. наук СТАРИКОВ Г.П. (Институт физико-технических горных проблем НАН Украины), канд.геол.-мин.наук КУПЕНКО В.И. (ДонНТУ)

ТЕРМОИНИЦИИРОВАННАЯ ДЕСОРБЦИЯ МЕТАНА УГЛЯМИ

Состояние вопросов управления газодинамическими свойствами угольных пластов сегодня является решающим фактором развития технологии и экономики шахтного производства.

Десорбция метана углями изучалась многими исследователями. Особый интерес в этих работах вызывает влияние воды на процесс десорбции (1.2) При этом роль воды оценивается неоднозначно. В ряде работ отмечено подавление дегазации за счет капсулирования метана, т.е. его запираания водой в порах определенного размера. В других работах, наоборот, отмечается ускорение десорбции. Васючков [2] выполнил анализ литературных данных и провел термодинамические расчеты различных вариантов десорбции метана увлажненными газонасыщенными углями, которые показали, что «термодинамически наиболее вероятным является процесс сорбции жидкости на свободных участках газонасыщенного угля и отсутствие десорбции метана по механизму замещения ... вода способствует десорбции метана ... по тепловому механизму ... температура угля после увлажнения повышается на 1,8°C. Влияние термического фактора на систему уголь — метан — вода исследовано слабо. Данная работа посвящена этому вопросу.

Экспериментальная часть

Поисковые исследования проводили с использованием разных подходов и реакторов разных типов, в частности испытано:

- использование проточных по водяному пару реакторов;
- газовыделение при нагревании перемешиваемой суспензии угля в воде;
- использование других конструкций.

Наиболее стабильные и интересные, на наш взгляд, результаты получены на установке, представленной на рис. 1.

Использовали донецкие угли марок Ж, К, ОС, фракцию 0,00–0,25 мм.

Характеристика углей представлена в таблице 1.

Таблица 1. Характеристика состава углей

Марка	Шахта	Технический анализ, %				Элементный состав, daf, %			
		N ^a	A ^d	S ^c	V ^r	C	H	N	O
Ж	им. Засядько	2,0	2,2	0,9	30,6	85,0	5,2	1,6	7,2
К	им. Ленина	2,4	0,9	1,0	26,9	86,4	4,6	1,5	6,6
ОС	им. Шмидта	0,6	0,9	0,8	15,6	90,8	4,1	1,4	2,8

Угли при отборе из пласта изолировали от контакта с воздухом. Термодесорбцию проводили на 5–7-й день после отбора угля из пласта. Насыщение углей метаном осуществляли в течение 6–7 дней при давлении 100 атм. При работе с газонасыщенными углями давление сбрасывали за час перед опытом.

Уголь в количестве 1,5–2,5 г загружали в реакционную ячейку I (рис.1) с термометром 2 внутри загрузки. Для сглаживания температурных колебаний ячейку I размещали внутри термостатирующей рубашки 3, снабженной отростком для отвода газа и краном для слива конденсата воды. Скорость нагрева задавали регулятором 4, соединенном с трубчатой печью 5. Выделяющийся метан (газ) измеряли газометром 6.

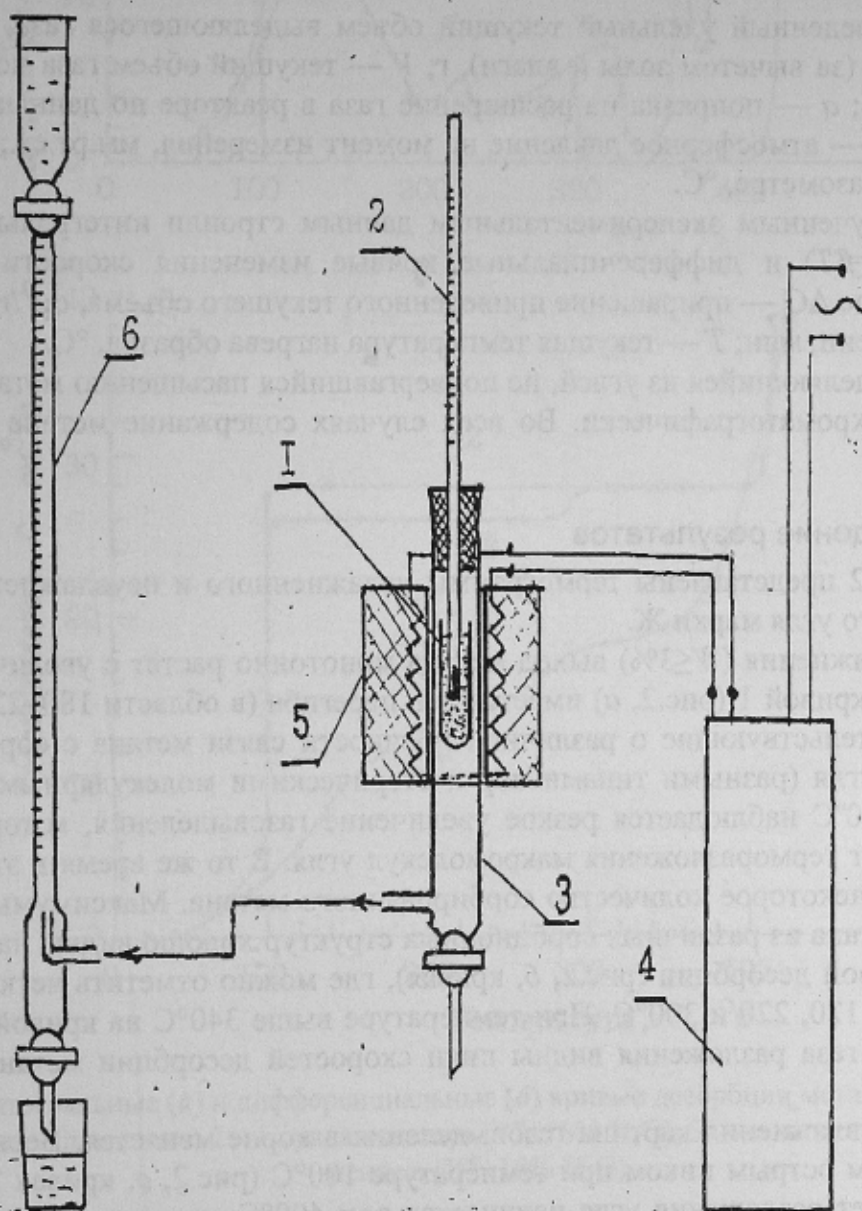


Рис. 1. Установка для исследования десорбции метана углями при нагревании: 1 — реакционная ячейка; 2 — термометр; 3 — термостатирующая рубашка; 4 — регулятор нагрева печи; 5 — трубчатая печь; 6 — газометр

Скорость нагрева регулировали в пределах $3 \pm 0,3^\circ\text{C}$. Конечная температура 400°C .

В опытах с увлажнением предварительно в загрузку угля вводили около 18% воды от массы угля и перемешивали. При скорости подъема температуры в печи 3°/мин. температура загрузки в ячейке удерживается на уровне 100°C в течение 15–20 минут за счет испарения воды, а затем нагрев загрузки резко ускоряется. Поэтому в приведенных опытах для сохранения равномерного нагрева производили выдержку при 100°C в течение 30 минут.

Выход газа определяют по формуле:

$$G = \frac{V' - a}{m} \frac{273}{273 + t} \frac{760}{P},$$

где G — приведенный удельный текущий объем выделяющегося газа, см³/г; m — масса образца (за вычетом золы и влаги), г; V' — текущий объем газа по показанию газометра, см³; a — поправка на расширение газа в реакторе по данным холостого опыта, см³; P — атмосферное давление на момент измерения, мм.рт.ст.; t — температура газа в газометре, °C.

По полученным экспериментальным данным строили интегральные кривые десорбции $G=f(T)$ и дифференциальные кривые изменения скорости десорбции $\Delta G/\Delta\tau=f(T)$, где ΔG — приращение приведенного текущего объема, см³/г; $\Delta\tau$ — приращение времени, мин; T — текущая температура нагрева образца, °C.

Газ, выделяющийся из углей, не подвергавшийся насыщению метаном, анализировали газохроматографически. Во всех случаях содержание метана превышало 90%.

Обсуждение результатов

На рис.2 представлены термограммы увлажненного и неувлажненного метанонасыщенного угля марки Ж.

Без увлажнения ($W \leq 3\%$) выход метана монотонно растет с увеличением температуры. На кривой 1 (рис.2, а) имеется два перегиба (в области 180–220°C и 280–300°C), свидетельствующие о различной прочности связи метана с сорбционными структурами угля (разными типами пор и стерическими молекулярными ловушками). После 340°C наблюдается резкое увеличение газовыделения, которое обычно относят за счет терморазложения макромолекул угля. В то же время в этой области выделяется и некоторое количество сорбированного метана. Максимумы скоростей выделения метана из различных сорбционных структур хорошо видны на дифференциальной кривой десорбции (рис.2, б, кривая), где можно отметить четко выраженные пики при 120, 220 и 300°C. При температуре выше 340°C на кривой роста скорости выхода газа разложения видны пики скоростей десорбции метана (рис.2, б, кривая 1).

После увлажнения картина газовыделения в корне меняется. Весь метан выделяется одним острым пиком при температуре 100°C (рис.2, а, кривая 2). Выделение газа за счет разложения угля начинается при 400°C отличается более высокой скоростью, чем в случае неувлажненного угля. Это позволяет четко дифференцировать газ десорбции и газ разложению угля. Кривая 3 получена при недостаточном увлажнении. Оставшийся в угле газ в количестве 2 см³/г вышел острым пиком при 290°C (рис.2, а, б, кривая 3). Длительная выдержка (по 5 часов при 40, 50 и 60°C дополнительного газовыделения не дала.

Трудно предположить, что при 100°C можно выделить газ из закрытых пор. Видимо, этот газ выделяется лишь в процессе разложения угля.

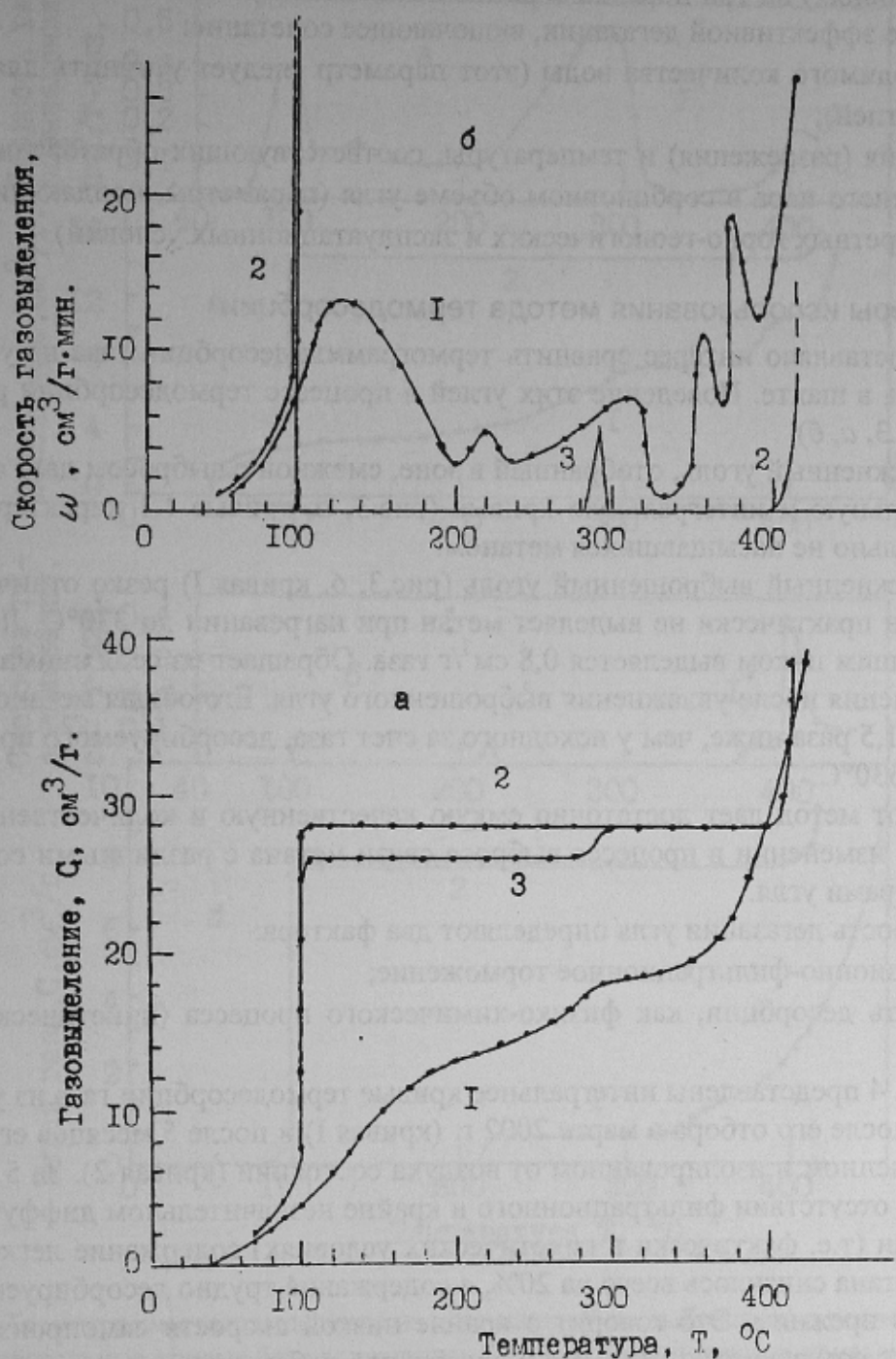


Рис. 2. Интегральные (а) и дифференциальные (б) кривые десорбции метана из угля марки Ж: 1 — без увлажнения; 2 — с увлажнением ($W^a+18\% \text{H}_2\text{O}$); 3 — с недостаточным увлажнением ($W^a+18\% \text{H}_2\text{O}$)

Согласно [3] адсорбция воды на гидрофобных участках углеродных материалов остается ничтожной, вплоть до температуры кипения воды. Вода смачивает гидрофобные участки лишь при достижении ее равновесия с насыщенным паром. Метан адсорбирован именно на этой (гидрофобной) поверхности. Т.о., вода в данном случае вытесняет метан, однако, происходит это в присутствии насыщенного водяного пара. Поэтому интенсивное газовыделение происходит в узком температурном интервале и полученные результаты согласуются с утверждением [4], что вода (в опре-

деленных условиях) на три порядка сорбционно активней, чем метан. Отсюда вытекает и условие эффективной дегазации, включающее сочетание:

- необходимого количества воды (этот параметр следует уточнить для разных конкретных углей);
- давления (разрежения) и температуры, соответствующих образованию насыщенного водяного пара в сорбционном объеме угля (параметры, поддающиеся расчету для конкретных горно-геологических и эксплуатационных условий).

Примеры использования метода термодесорбции

1. Представляло интерес сравнить термограммы десорбции газа из угля до и после выброса в шахте. Поведение этих углей в процессе термодесорбции резко отличается (рис.3, а, б).

Неувлажненный уголь, отобранный в зоне, смежной с выбросом дает обычные дифференциальную и интегральную кривые (рис.3, а, кривые 1,1 характерные для углей, специально не насыщавшихся метаном.

Неувлажненный выброшенный уголь (рис.3, б, кривая I) резко отличается от исходного. Он практически не выделяет метан при нагревании до 330°C. Лишь при 220°C небольшим пиком выделяется 0,8 см³/г газа. Обращает на себя внимание кривая газовыделения после увлажнения выброшенного угля. Его общая метаноемкость всего лишь в 1,5 раза ниже, чем у исходного за счет газа, десорбируемого при температуре выше 330°C.

Т.о. этот метод дает достаточно емкую качественную и количественную информацию об изменении в процессе выброса связи метана с различными сорбционными структурами угля.

2. Скорость дегазации угля определяют два фактора:

- диффузионно-фильтрационное торможение;
- скорость десорбции, как физико-химического процесса (кинетический фактор).

На рис. 4 представлены интегральные кривые термодесорбции газа из угля ОС, полученные после его отбора в марте 2002 г. (кривая 1) и после 5 месяцев его хранения в измельченном и изолированном от воздуха состоянии (кривая 2). За 5 месяцев хранения при отсутствии фильтрационного и крайне незначительном диффузионном сопротивлении (т.е. фактически в кинетических условиях) содержание легко десорбируемого метана снизилось всего на 20%, а содержание трудно десорбируемого метана осталось прежним. Это говорит о крайне низкой скорости самопроизвольной десорбции, что согласуется с данными о длительной работе дегазационных скважин, иногда по 5 и более лет [2].

В настоящее время распространено мнение, что основным лимитирующим фактором дегазации является диффузионно-фильтрационное торможение и более 90% усилий разработчиков новых технологий дегазации направлено на повышение эффективности гидрорасчленения и гидроразрыва пластов. Это дает определенные результаты. Скорость дегазации возрастает в 1,2–2,0 раза, иногда до 20 раз [2].

Повышению скорости собственно десорбции уделялось значительно меньше внимания. Определенный интерес в этом отношении представляют структурные изменения угля в процессе его контакта с водой [5–8]. Однако, увеличение скорости выхода метана в этих процессах ожидать не приходится [9]. Принципиально иные возможности (увеличение скорости дегазации на порядки) открывает сочетание ув-

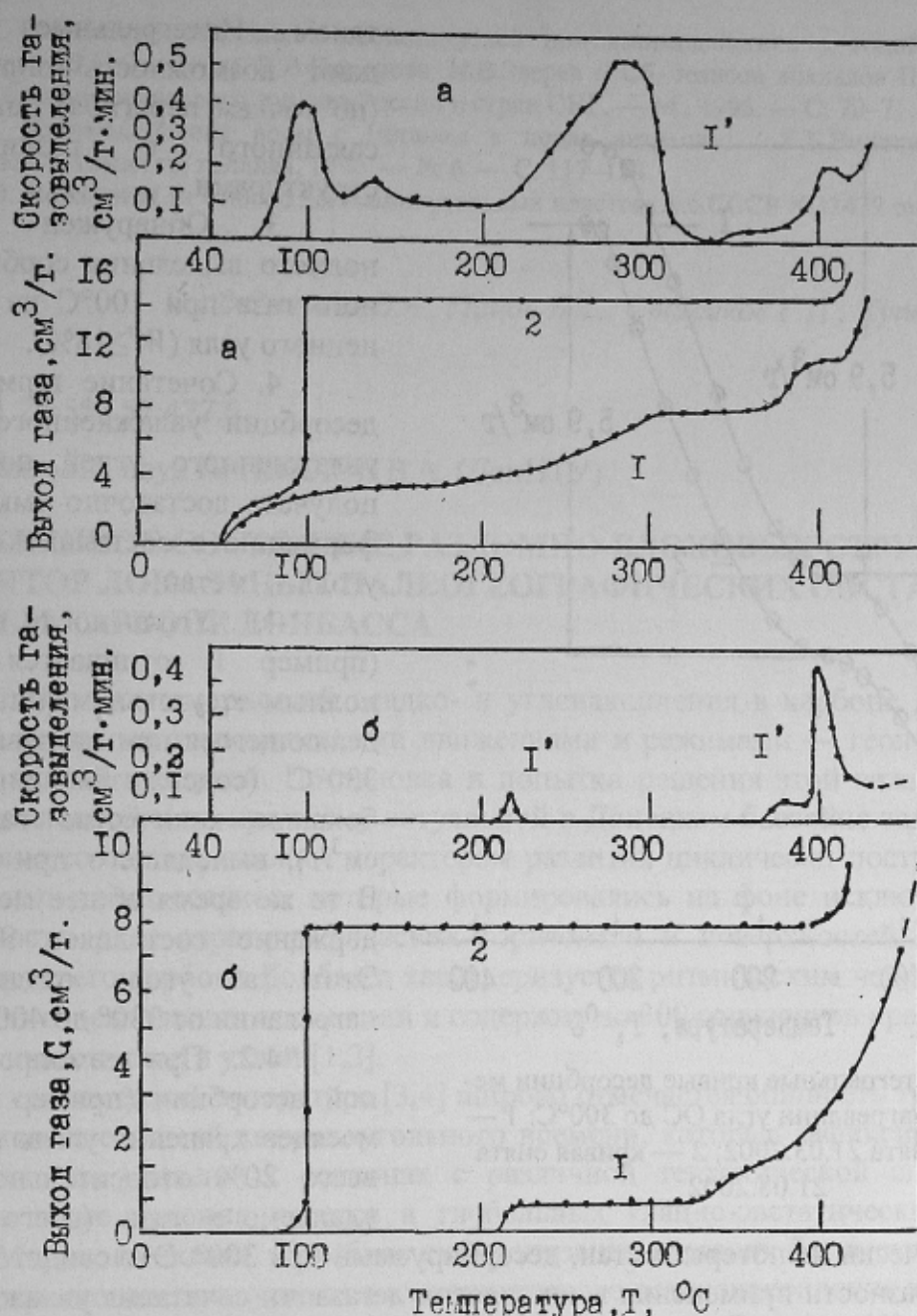


Рис. 3. Термограммы газовыделения из угля марки К до выброса (а) и после выброса (б): 1 — интегральные кривые без увлажнения; 1' — дифференциальные кривые без увлажнения; 2 — интегральные кривые с увлажнением

лажнения с термическим воздействием [10], о чем свидетельствует и материал данной статьи.

Выводы

1. Разработана термодесорбционная газометрическая установка для исследования взаимодействий в системах: уголь — газ (метан), уголь — вода — газ (метан).
2. Исследованы интегральные и дифференциальные зависимости выхода газа и скорости десорбции от температуры для углей Ж, К, ОС. По аналогии с дериватографией дифференциальные кривые дают возможность фиксировать пики десорбции газа из различных сорбционных структур, различающихся по прочности связи с ме-

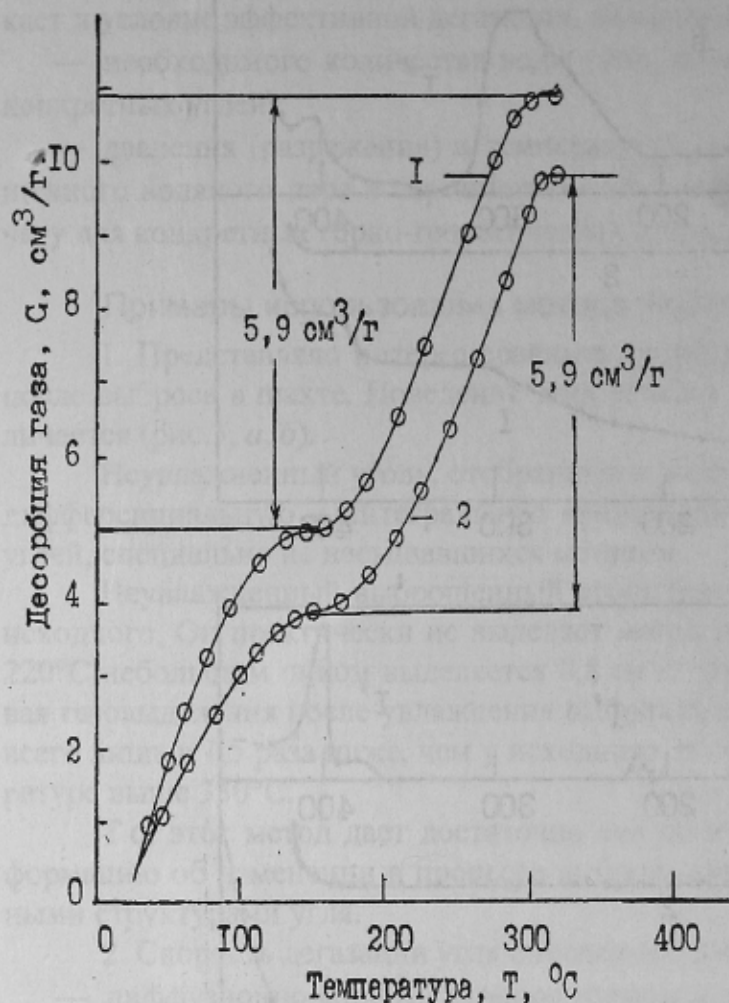


Рис. 4. Интегральные кривые десорбции метана при нагревании угля ОС до 300°C: 1 — кривая снята 21.03.2002; 2 — кривая снята 21.08.2002

10%) и практически не потерял метан, десорбируемый при 300°. Это свидетельствует о целесообразности применения в технологии дегазации сочетания увлажнения с термическим воздействием.

Библиографический список

1. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. — М.: Наука, 1987. — 310 с.
2. Васючков Ю.Ф. Физико-химические способы дегазации угольных пластов. — М.: Недра, 1986. — 255 с.
3. Авгуль Н.Н., Джигит О.М., Киселева А.В. и др. // Докл.АН СССР, 1955. — Т. 101. — № 2. — С. 285–288.
4. Ножкин Н.Б. Заблаговременная дегазация угольных месторождений. — М.: Недра, 1979. — С. 62–65.
5. Кинетика изменения строения и свойств углей, диспергированных в растворах поверхностно-активных веществ / В.А.Сапунов, А.Д.Алексеев, Л.В.Шевченко // Материалы комплекса научных и научно-технических мероприятий стран СНГ; конференция, семинар, школа, выставка. — Одесса, 1993. — С. 188.
6. The structural changes of coal under pressure / A.D. Alexseev, V.A. Sapunov, G.P. Staricov, L.V. Shevchenko // Физика и техника высоких давлений. — Т. 3., 1993. — С. 70–71.

таном. Интегральные кривые дают возможность определять (по точкам перегиба) доли газа, связанного с различными) структурами.

3. Обнаружен эффект полного выделения сорбированного газа при 100°C из увлажненного угля ($W^a \geq 18\%$).

4. Сочетание термограмм десорбции увлажненного и неувлаженного углей позволяет получать достаточно емкую информацию о состоянии система уголь — метан.

4.1. Уголь после выброса (пример I) отличается почти полным отсутствием метана, выделяющегося при нагревании до 330°C (содержится лишь небольшое количество газа (0,8 см³/г), выходящего при 220°C). В то же время общее метаносодержание составляет 9 см³/г. Этот газ уголь отдает при нагревании от 330° до 400°C.

4.2. При самопроизвольной десорбции (пример 2) за 5 месяцев хранения уголь потерял всего 20% относительно легко удаляемого газа (всего около

7. **Изменение** строения и свойств углей при взаимодействии с водой / В.А.Сапунов, Т.Г.Шендрик, В.И.Саранчук, В.В.Симонова, И.В.Зверев // Сб. тезисов докладов II конференции по химии и технологии твердого топлива России и стран СНГ. — М., 1996. — С. 70–71.

9. **Взаимодействие** воды с метаном в порах антрацита / Е.Б.Винокуров М.С.Гаосян, С.Э.Сахаров // Химия тв. топлива, 1990. — № 6. — С. 117–124.

10. **Ножкин Н.В.** Способ дегазации угольных пластов, А.с.СССР №32439 опубл. БИ, 1972. — № 2.

© Сапунов В.А., Панов Б.С., Стариков Г.П., Купенко В.И., 2004

УДК 551.24:552.57:477.6

Канд. геол.-мин. наук ПРИВАЛОВ В.А. (ДонНТУ)

НАПРЯЖЕННОЕ СОСТОЯНИЕ РАЗЛОМНО-БЛОКОВЫХ СТРУКТУР КАК РЕГУЛЯТОР ЛОКАЛЬНЫХ ПАЛЕОГЕОГРАФИЧЕСКИХ ОБСТАНОВОК В СРЕДНЕМ КАРБОНЕ ДОНБАССА

Поиск закономерностей осадко- и угленакопления в карбоне Донбасса и их связей с древними тектоническими движениями и режимами — геологическая проблема с давней историей. Постановка и попытки решения этой важной теоретической, прикладной и по-прежнему актуальной в Донецком бассейне задачи объективно связаны со специфическим характером развития циклически построенных полифациальных толщ осадков, которые формировались на фоне исключительной выдержанности ряда стратиграфических горизонтов и поверхностей выравнивания. Толща среднего карбона Донбасса характеризуется ритмическим чередованием морских и континентальных отложений и содержит до 300 горизонтов крайних фаций — пластов известняков и углей [1,2].

В современной литературе [3,4] широко отмечается общность трансгрессивно-регрессивных событий каменноугольного времени, которые зафиксированы даже в географически удаленных регионах с различной тектонической специализацией. Причина этого явления кроется в глобальных гляцио-эвстатических колебаниях уровня Мирового океана. Подобная синхронизация внешних батиметрических событий трансрегионального уровня и аллоциклического осадконакопления зафиксирована, например, в пределах карбона Подмосковского угольного бассейна [5].

Между тем, для Донбасса характерны высокочастотная смена морских и континентальных фаций [1,2,6], волновой характер изменения мощности угольных пластов [5], локальные аномалии на картах изопахит в пределах отдельных тектонических структур и блоков [7–9]. Это объективно показывает, что динамика осадконакопления в Донбассе не может быть в полной мере объяснены гляцио-эвстатическим фактором и носит признаки автоциклическости. В частности, к выводам о значительном влиянии тектонических процессов на характер осадконакопления в Донецком бассейне пришли А.Изар и сотр. [5], анализируя численные характеристики ритмичности накопления толщ осадков.

По В.С.Попову [10,11] развитие фациальных обстановок, в том числе угленосных, в карбоне Донецкого бассейна происходило под контролем, главным образом, краевых разломов грабена, и в меньшей степени, поперечных разломно-блоковых структур фундамента.

В.Г.Белоконь [7] отмечает, что на протяжении каменноугольного времени в Донецком бассейне наблюдался сложный режим тектонических движений с неоди-