

УДК 622.831.322

Молчанов А.Н., д-р технических наук, директор,

*Институт физики горных процессов НАН Украины, г. Днепр*

Соболев В.В., д-р технических наук, профессор, Рудаков Д.В., д-р технических наук, заведующий кафедрой, Паульс И.М., студент гр. 184м-18-1

*Национальный технический университет «Днепропетровская политехника», г. Днепр, Украина*

## **ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ, ОБРАБОТАННОГО СЛАБЫМ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ ПОЛЕМ**

Каменные угли, обработанные слабым электрическим полем, отличаются от исходных и в целом могут оказывать сильное влияние на характер последующих физико-химических процессов. В исследованиях деструктивных и развития газогенерирующих процессов в газовых и жирных углях использовались электрические поля слабых напряженностей и термическая активация в диапазоне температур 310 – 325 К. Использована методика [1].

Регистрация спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектров) угля проводилась с использованием радиоспектрометра ЯМР широких линий конструкции ИФГП НАН Украины. Напряженность поля постоянного магнита 4600 Э, однородность  $2 \cdot 10^{-6}$  Э/см, резонансная частота 19,6 МГц. Спектр ЯМР газонасыщенного угля (рис. 1) состоит из узкой составляющей – лоренцева линия (5) и широкая составляющая спектра – гауссова линия (3), параметры которой содержат информацию о количестве водорода в структуре угля. Поскольку спектры, получаемые методом ЯМР  $^1\text{H}$  широких линий, представляют сумму производных от линий поглощения, то для интерполяции экспериментальных спектров ЯМР  $^1\text{H}$  используется суперпозиция первых производных лоренцевой и гауссовой составляющих линий [2].

В исследованиях параметров десорбции метана образцы угля высушивались при 363 К, затем насыщались метаном в течение 15 суток. После насыщения метаном образцы помещались в спектрометр ЯМР, где записывались спектры ЯМР  $^1\text{H}$  в процессе десорбции метана. Поскольку влажность исходных образцов превышала значение влажности обработанных электрическим полем, то вероятно по этой причине, площади узких линий спектра ЯМР  $^1\text{H}$  угля для этих образцов также больше (рис.1, табл. 1). Соответствующие площади широких линий (от органики угля) в пределах ошибки эксперимента практически не отличаются по величине. Основные параметры сигнала ЯМР: площадь сигнала  $S$ , пропорциональная числу исследуемых ядер в единице объема вещества; широкая линия  $\Delta H$  – расстояние между максимумами (А/м). В табл.1 приведены экспериментальные данные, буквенные обозначения которых, соответствуют спектру ЯМР  $^1\text{H}$ , показанному на рис. 1

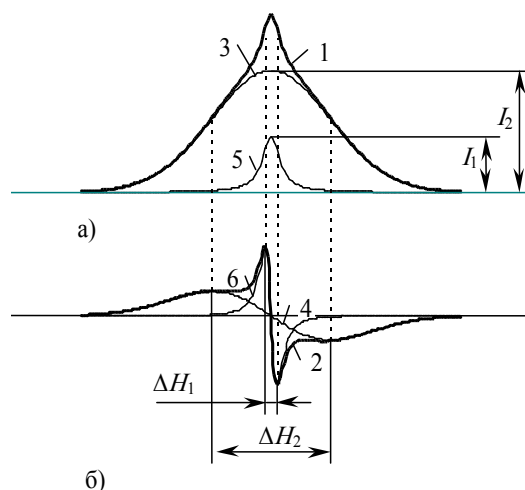


Рис. 1. Линия поглощения спектра ЯМР угля, содержащего флюид (а), и производная от линии поглощения (б): 1 – спектр поглощения; 2 – первая производная от спектра поглощения; 3, 4 – широкая составляющая соответственно спектра поглощения и его первой производной; 5, 6 – узкая составляющая соответственно спектра поглощения и его первой производной

Таблица 1

Характеристики углей, обработанных электрическим полем

Спектр №	$I_1$	$\Delta H_1$	$I_2$	$\Delta H_2$	$S_y$	$S_{ш}$	$S_y/S_{ш}$	$I_2/I_1$
<i>Уголь газовый обработан при <math>T = 320</math> К; влажность перед измерениями 2,14%</i>								
Среднее	1,53	6,617	0,725	0,370	0,822	12,658	0,065	0,474
<i>Уголь газовый исходный; влажность перед измерениями 2,27%</i>								
Среднее	1,5877	6,347	0,731	0,472	1,054	12,635	0,083419	0,460618
<i>Уголь жирный обработан при <math>T = 320</math> К; влажность перед измерениями 0,86%</i>								
Среднее	1,597	6,363	0,425	0,391	0,507	12,694	0,03994	0,266124
<i>Уголь жирный исходный; влажность перед измерениями 1,09%</i>								
Среднее	1,532	6,11	0,318	0,668	0,641	11,377	0,056342	0,207572

**Примечание:**  $I_1, I_2$  – амплитуды широкой и узкой линии спектра соответственно;  $\Delta H_1, \Delta H_2$  – их ширина;  $S_y, S_{ш}$  – их площади.

Из полученных спектров определено изменение амплитуды (интенсивности) узких линий ЯМР, отвечающие изменению содержания метана во времени, и определено характерное время десорбции  $T_{дес}$  (рис. 2, табл. 2). Условия записи спектров поддерживались одинаковыми (работа выполнена ИФГП НАН Украины). Поскольку в данном эксперименте насыщенные метаном обезвоженные образцы исследовались в контуре спектрометра, не изолированном от атмосферного воздуха, то на полученных экспериментальных результатах (точки на рис. 2, а - г) отразилась сорбция образцами углей атмосферной влаги, водород которой вносил вклад в записываемые спектры ЯМР  $^1H$ . Поэтому на экспериментальных зависимостях, отражающих изменение амплитуды узкой линии ЯМР

газонасыщенного угля от времени при десорбции, не наблюдается её постепенное падение до нуля. Выделить из полученных данных зависимость, отражающую десорбцию метана из образца, можно, используя методику, описанную в работе [3]. При обработке полученных результатов использовалась интерполяционная зависимость (кривая 1 на графиках) вида:

$$y = a \cdot \exp(-t/T_{\text{дес}}) + c \cdot [1 - \exp(-t/T_{\text{сорб}})],$$

где:

$a$  и  $c$  – амплитудные коэффициенты, связанные с количеством метана и воды в образце,

$T_{\text{дес}}$  – характерное время десорбции метана из угольного образца,

$T_{\text{сорб}}$  – характерное время сорбции атмосферной влаги угольным образцом,

$t$  – время эксперимента. Первое слагаемое в правой части данного выражения описывает десорбцию метана (кривая 2 на графиках), второе – сорбцию атмосферной влаги (кривая 3 на графиках).

Таблица 2

Изменение времени десорбции метана  $T_{\text{дес}}$  из углей исходных и обработанных электрическим полем

Уголь	Уголь газовый		Уголь жирный	
	исходный	обработанный	Исходный	обработанный
$T_{\text{дес}}$ , мин	25,9	79,5	39,1	68,0

Впервые (в углях, обработанных в электрическом поле) установлено значительное увеличение характерного времени десорбции метана. Сравнивая ход десорбции из образцов исходного угля и обработанного электрическим полем, газонасыщенность последнего уменьшается всего на несколько процентов, но при этом скорость выделения метана существенно возрастает. Так для угля газового скорость выделения метана в три раза выше, для жирного) – в 1,7 раза. Уменьшение газонасыщенности образцов обработанного угля связано с дополнительным выделением газа органической массой угля, в которой прошли процессы деструктуризации при воздействии электрического поля. Аналогичные результаты исследования проб углей, отобранных на пластах из опасных зон, т.е. углей с нарушенной микроструктурой, приведены в [2]. Здесь же приведены результаты десорбции метана из угля спокойных зон и из зоны проявления внезапных выбросов угля и газа. Скорость десорбции метана практически одинакова для всех образцов. Для выброшенных углей характерна малая интенсивность выделения газа. Малая газонасыщенность выброшенных углей, очевидно, связана с потерей коллекторских свойств. Возможно, причиной резкого затухания выделения газа является снижение химической активности органической массы угля, обусловленное снижением запаса избыточной энергии в микроструктуре.

Особенности потери массы газонасыщенными образцами при десорбции метана исследовались при температуре 363 К с использованием

гравиметрического метода. Полученные зависимости, рис. 3, для угля жирного показывают, что образец газонасыщенного исходного угля через 100 с теряет 0,063 г, через 400 с потеря массы составляет 0,088 г. Потери массы обработанного угля в электрическом поле составляют 0,065 г и 0,075 г соответственно за 100 и 400 с. Таким образом, темп потери массы у исходного образца выше, чем у обработанного. Аналогичная картина характерна и для образцов угля газового.

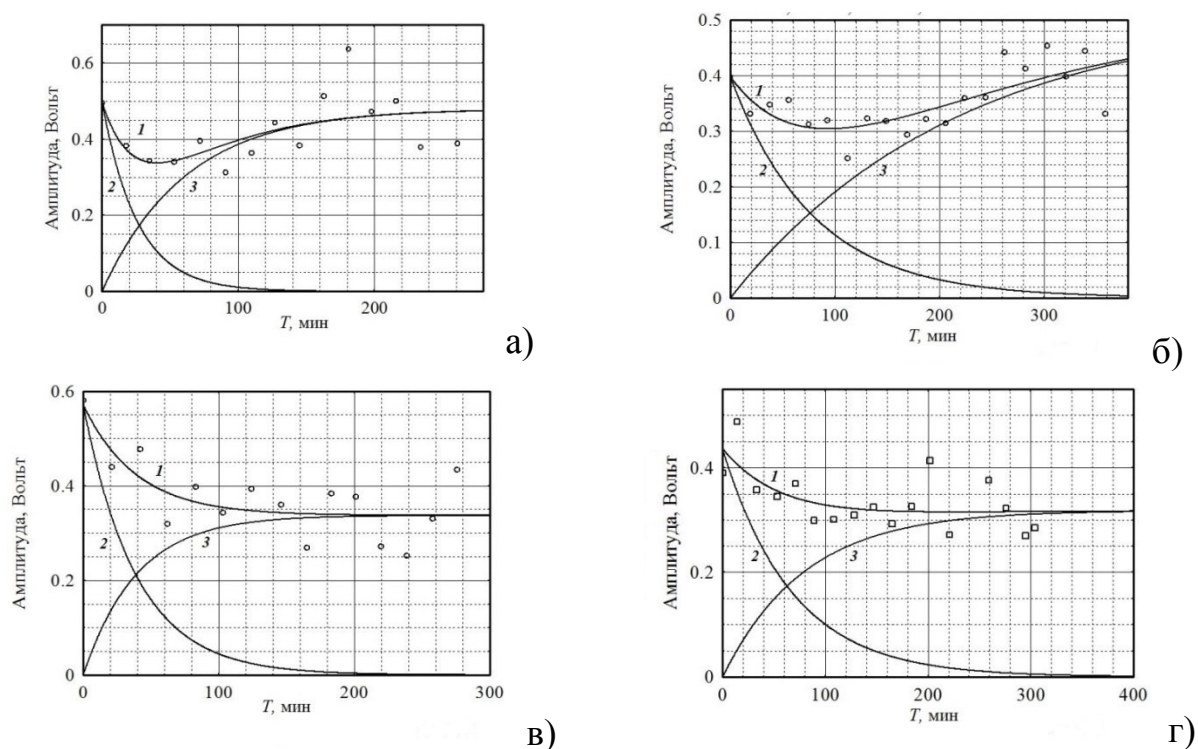


Рис. 2. Изменение амплитуды узкой линии спектра ЯМР  $^1\text{H}$  газонасыщенного образца угля при десорбции метана (точки на графиках) и разложение полученной зависимости (кривые): а) уголь газовый (I) исходный, б) уголь газовый обработанный, в) уголь жирный исходный, г) уголь жирный (II) обработанный

Пробы исходного угля после измельчения приобретали высокую химическую активность. По данным ЭПР плотность парамагнитных центров (ПМЦ) увеличилась от  $N = 6 \times 10^{18}$  ПМЦ/г до  $1,4 \times 10^{19}$  ПМЦ/г. Дополнительная обработка электрическим полем приводит к увеличению концентрации ПМЦ: ( $N = 8,3 \times 10^{19}$  ПМЦ/г). В органической массе угля выбросоопасных пластов и выбросоопасных зон, например, по данным [3-6] происходят изменения молекулярной организации и структурно-химических преобразований, отражающие состояние механической активации органической массы угля.

Из анализа линий ЭПР угля из выбросоопасных и не опасных зон следует, что уширение линии ЭПР (например, до 35 мТл) для выбросоопасного угля обусловлена свободными радикалами и описывается лоренцевым уравнением.

Уширение линии ЭПР происходит в случаях механодеструкции, термодеструкции и электродеструкции угля, т. е. обусловлено главным образом тепловым механизмом.

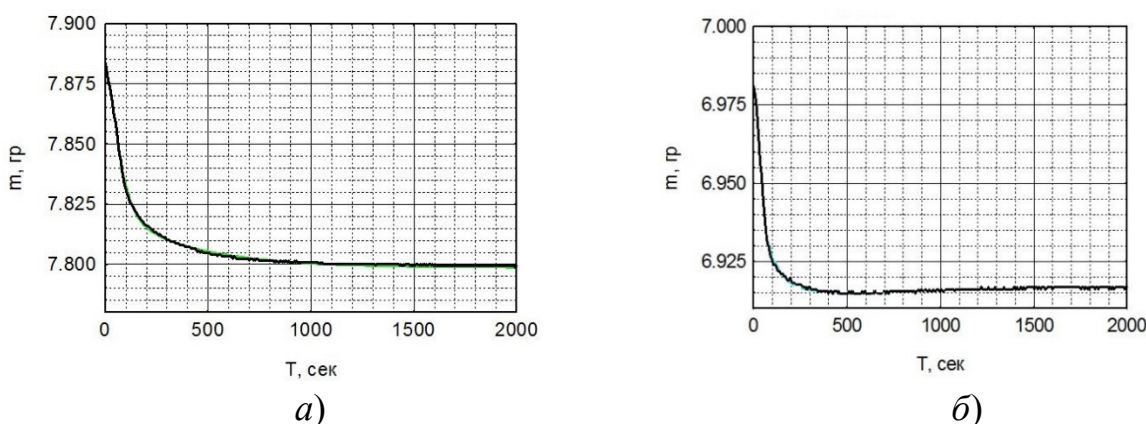


Рис. 3. Зависимость потери массы образцом угля жирного (II) от времени: а) исходный, б) обработанный

Установленная тенденция физико-химических изменений в целом сохраняется и в случае обработки угля в слабых магнитных полях. Однако в последнем случае уширение сигнала ЭПР может быть связано со спиновым обменом в присутствии кислорода и парамагнитных ионов металлов. Здесь механизм может быть обусловлен закономерностями магнитного сценария (спин-селективных) химических реакций.

#### БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Орлинская О.В., Соболев В.В., Чернай А.В. Термоэлектрическая обработка минералов и горных пород. – Д.: РИО НГА Украины, 1999. – 93 с.
2. Соболев В.В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей // Сборник научных трудов НГУ. – 2003. – Т.1, №17. – С. 505-511
3. Ульянова Е.В. Структурные и композиционные перестройки в ископаемых углях. – Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2012. – 391 p.
4. Молчанов А.Н. Методические особенности исследования процесса десорбции метана из ископаемых углей / А.Н. Молчанов // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. - Дніпропетровськ, 2011. – Вип. 94. – С. 133–139.
5. Колесников В. В. Физические аспекты выбросоопасного состояния каменных углей. Общий анализ проблемы. — Препринт / СКНЦ ВШ, Ростовн/Д: 1992. – 35 с.
6. Soboliev V., Bilan N., Filippov A., Baskevich A. Electric stimulation of chemical reactions in coal // Technical and Geoinformational systems in Mining 2011. – S. 125-130.