

PACS: 82.56.Ub, 81.05.Rm

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов,  
Г.А. Троицкий, А.В. Дончук

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОРИСТЫХ СРЕДАХ: ПОДВИЖНОСТЬ МЕТАНА В УГЛЯХ

Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 30 июня 2010 года

*Обсуждаются результаты исследований зависимости скорости эмиссии метана из ископаемых углей, насыщенных газом при 10 МПа, от температуры в интервале 262–363 К. Использовались гравиметрический и ЯМР-методы. Из аррениусовых зависимостей получены энергии активации диффузии, которые указывают на определяющую роль десорбции с поверхности пор в контроле скорости эмиссии метана из углей средней стадии метаморфизма. Для антрацита энергия активации  $E \approx 40\text{--}50$  кДж/моль, что соответствует энергии связи молекул метана, растворенных в твердой матрице угольного вещества.*

**Ключевые слова:** ЯМР, ископаемый уголь, пористость, диффузия, сорбция, фазовое состояние, энергия активации

Содержание метана в ископаемых углях обусловлено многими факторами: сорбционной способностью поверхности пор, температурой и давлением газа в угольном пласте. В зависимости от этих факторов метан распределяется в объеме пор в нескольких состояниях: 1) свободном, когда молекулы имеют наибольшую подвижность и наибольшее количество степеней свободы; 2) адсорбированном на поверхности пор, когда ограничена трансляционная подвижность или возможна только вращательная подвижность; 3) сорбированном (растворенном) в объеме молекулярной структуры матрицы углей, где все молекулы испытывают действие пристеночного потенциала [1,2]. Скорость эмиссии метана из пористой среды зависит от содержания всех возможных его состояний: газ из крупных пор и трещин удаляется в течение нескольких секунд; газ, адсорбированный на стенках пор, выходит из объема пор в течение нескольких часов; сорбированный метан может сохраняться в угле более длительное время. Соотношение содержания указанных состояний определяется прежде всего тем, насколько развита система пор, а также распределением пор по размерам и полной удельной поверхностью порового пространства.

Сорбционный и гравиметрический методы позволяют выяснить, какая составляющая метана определяет процесс переноса в объеме пор и время эмиссии. По кривым десорбции, полученным при различных температурах, можно вычислить эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$  и энергию активации, если процесс термоактивирован. Этот метод неприменим для фильтрационных явлений, в которых скорость потери массы пропорциональна корню квадратному из температуры. Важным является проведение температурных измерений процесса эмиссии одновременно для нескольких частей одной и той же фракции насыщенного метаном угля.

Поэтому цель настоящего исследования – определение параметров десорбции метана из некоторых марок углей при наборе температур, что дает возможность определить энергию активации процесса десорбции и сделать заключение о механизме переноса в объеме твердой матрицы ископаемых углей. При температурах выше комнатной в экспериментах использовали автоматизированный влагомер ADS200 с регистрацией массы через 20 с. Низкотемпературные исследования проводили с помощью стационарного и спектрометра спин-эхо с резонансной частотой  $f \approx 20$  МГц ядерных спинов атома водорода  $^1\text{H}$ . Более детально методика измерений изложена в работах [3,4].

Рассмотрим сначала результаты измерений коэффициента диффузии при температурах, отличных от низких. Для объемного коэффициента диффузии метана получены его значения при различных температурах.

Коэффициенты диффузии можно измерять на основе десорбции флюида из угольных образцов при различных температурах (транспортный коэффициент диффузии) и из измерений методом спин-эхо на импульсном ЯМР-спектрометре (коэффициент самодиффузии).

Связь между коэффициентом самодиффузии и вязкостью определяется уравнением Стокса–Эйнштейна

$$D_s = \frac{kT}{4\pi\sigma\eta}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – характерная длина межмолекулярного взаимодействия,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости. Известно, что в достаточно большом интервале температур для метана, этана и других алканов выполняется зависимость

$$D_s = 5.05 \cdot 10^{-8} T / \eta \text{ см}^2/\text{с}, \quad (2)$$

где  $\eta$  – вязкость, Па·с [5]. Для метана при  $T = 313$  К имеем  $D_s = 2.5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ .

При ЯМР-измерениях релаксации спинов для метана в выражении для амплитуды сигнала спин-эхо

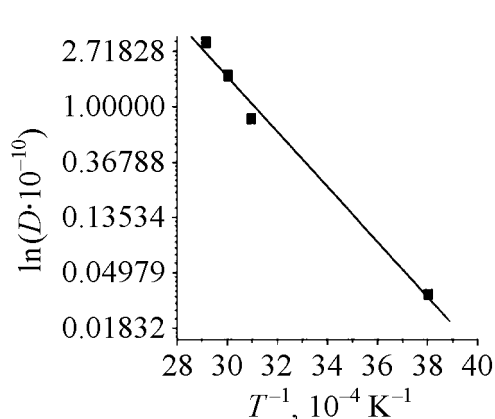
$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2w}) \exp\left(\frac{D}{3}(G_0\gamma)^2 (2\tau)^3\right) \quad (3)$$

достаточно ограничиться вторым слагаемым без учета времени спин-спиновой релаксации  $T_{2m}$ . Поэтому определение  $D_s$  для метана более надежно, чем для воды. В условиях пористой среды на процессы переноса оказы-

вают влияние геометрические ограничения, когда длина пробега молекулы до столкновения оказывается меньше, чем расстояние между молекулами в открытом пространстве. Поэтому коэффициент диффузии выражается в виде кнудсеновского коэффициента [4]. Измерения коэффициента самодиффузии метана, проведенные с помощью спектрометра спин-эхо для антрацита и угля марки Д, показали изменение  $D_s$  в интервале  $1 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  в зависимости от давления газа в поровом пространстве [4]. На каждом этапе выхода метана из закрытых пор условия релаксации спинов при ЯМР-измерениях изменяются, что характеризуется своим значением  $D_s$ . Например, для антрацита на конечной стадии десорбции  $D_s = (2.3 - 2.9) \cdot 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , что совпадает со значением, полученным выше из равенства (2). В то же время транспортный коэффициент, полученный при одновременном измерении процесса эмиссии метана с помощью двух ЯМР-спектрометров,  $D_{\text{eff}} = 3.8 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  при комнатной температуре.

Эксперименты при температурах, превышающих комнатную, проводили на углях Донецкого бассейна. Угли, измельченные до фракции 3–4 mm, насыщали метаном в камере высокого давления при 10 МПа в течение 7–10 d. Кривые десорбции метана получены при температурах 323, 343 и 363 К. По наклону кривой десорбции на конечных стадиях получены эффективные коэффициенты диффузии. Энергию активации диффузии определяли из тангенса угла наклона графика в аррениусовых координатах  $\ln(D_{\text{eff}}) - 1/T$  на конечной стадии десорбции. Результаты измерений представлены ранее [3]. Коэффициенты диффузии для углей Д, КЖ и А изменяются от  $0.5 \cdot 10^{-10}$  до  $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$  при температуре  $T = 323 \text{ K}$ , энергия активации  $E_a$  – от 19.1 до 27.4 kJ/mol.

После насыщения углей в течение более длительного срока (до одного месяца) измеренная энергия активации для антрацита увеличилась до  $48.2 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ , а для угля марки КЖ осталась без изменений –  $18.7 \pm 3.7 \text{ kJ/mol}$ .



**Рис.** Изменение коэффициента диффузии метана в аррениусовых координатах для антрацита в интервале температур 262–353 К

Привлечение к рассмотрению данных, полученных на ЯМР-спектрометрах для антрацита при температуре 263 К [4], показало, что энергия активации для транспортной диффузии метана в антраците составила  $E_a = 41.3 \pm 2.9 \text{ kJ/mol}$  (рисунок). Полученные значения энергии активации для всех углей подтверждают вывод о том, что эмиссия метана из порового пространства углей является термоактивированной в исследуемом интервале температур, а ее скорость контролируется скоростью десорбции с поверхности пор у всех марок углей, кроме антрацита. Высо-

кие значения энергии активации  $E_a$  на уровне 40–50 kJ/mol (0.4–0.5 eV) могут относиться к метану, растворенному в объеме матрицы угля, или молекулам, адсорбированным в узких порах, размер которых сравним с размерами самой молекулы.

Следует заметить, что проблема сорбции метана и других газов на углеродные материалы изучалась достаточно подробно с использованием методов ЯМР, неупругого нейтронного рассеяния и молекулярной динамики [6–8]. Полученные из сорбционных измерений значения дифференциальной и изостерической теплоты сорбции для метана на поверхности нанотрубок  $Q \approx 0.27$  eV при степени покрытия 0.1 сравнимы с данными для энергии активации, полученными нами для углей Д и КЖ. Если учесть, что при двумерном характере диффузии молекул вдоль поверхности пор при низких температурах  $Q = E + RT$  ( $E$  – энергия связи), то значения энергии активации близки к энергии связи адсорбированных молекул метана с угольным веществом. Неупругое рассеяние нейтронов и молекулярная динамика указывают на более высокие значения энергии связи молекул метана с основной структурой углерода при низких температурах [7]. Антрацит, имеющий более упорядоченную структуру ароматической компоненты, также должен показывать более высокую энергию связи молекул метана, чем для других марок углей. Действительно, это выражено в больших значениях энергии активации, приведенных выше.

Измерение подвижности и времен релаксации молекул метана в объеме пор углей ранее проводилось в основном с помощью стационарного ЯМР-спектрометра [9,10]. Результаты, полученные в этих работах, относятся к метано-водной смеси. Действительно, уширение линии поглощения при понижении температуры для метана происходит при температуре, значительно ниже температуры кипения жидкого азота. В области температур  $T < 100$  К критической точкой является  $T = 90$  К [11]. Ситуация существенно изменяется при сорбции метана на поверхности графита в первом адсорбционном слое [12], когда точка плавления для двумерной подвижности молекул метана сдвигается до  $T = 61$  К или даже до  $T = 56$  К [13].

Соответственно уширение линии происходит при более низкой температуре, чем для объемного твердого метана. Если молекула метана находится в окружении молекул дейтерированной воды  $D_2O$ , образуя газогидрат [13], ширина линии не меняется вплоть до 4 К. Поэтому при температурах выше температуры кипения жидкого азота можно определять характеристики только газообразного и сорбированного метана. Такие измерения были выполнены в последнее время с помощью стационарного ЯМР-спектрометра высокого разрешения для смеси воды и метана в объеме пор пористых материалов [14].

Тем не менее представляют практический интерес температурные зависимости в области низких температур времен релаксации  $T_2$  и ширины линий поглощения ЯМР низкого разрешения для насыщенных метаном угольных образцов. Такие измерения были проведены для ряда температур с помощью спектрометра спин-эхо и стационарного ЯМР-спектрометра (таблица).

Таблица

**Времена спин-спиновой релаксации и коэффициент самодиффузии метана в зависимости от температуры. Обозначения соответствуют аппроксимации сигнала спин-эхо в виде равенства (3)**

$T, \text{K}$	$T_{2c}, \mu\text{s}$	$T_{2m}, \mu\text{s}$	$D_s, \text{m}^2/\text{s}$
118	27	340	$1.2 \cdot 10^{-6}$
181	36	510	$1.2 \cdot 10^{-7}$
259	382	$2.16 \cdot 10^4$	$3.1 \cdot 10^{-7}$
282	428	$1.01 \cdot 10^4$	$2.8 \cdot 10^{-7}$

Из таблицы следует, что кажущееся время  $T_{2c}$ , соответствующее времени спин-спиновой релаксации ядер водорода, входящих в состав угольного вещества, и полученное согласно представлению сигнала спин-эхо в виде (3), изменяется в достаточно больших пределах, в то время как для антрацита при комнатной температуре оно равно  $58 \mu\text{s}$ . Это означает, что при низких температурах  $T_{2c}$  из выражения (3) определяется релаксацией спинов ядер водорода угля и льда, а также переохлажденной воды. В режиме медленной релаксации, когда скорость обмена между фазами воды мала по сравнению с  $T_2^{-1}$ , затухание сигнала спин-эхо происходит по закону, отличному от экспоненциального [15]. Поэтому в измерениях появляется составляющая  $T_2$ , равная примерно  $20\text{--}30 \mu\text{s}$ , так как время релаксации спинов, входящих в состав льда, равно  $\sim 10 \mu\text{s}$  [16,17] (или ширина линии 23 Gs). При более высокой температуре (см. таблицу) значения  $T_{2c}$  относятся к жидкой фазе воды. Реально наблюдаемая на автодинном спектрометре, созданном в Институте физики горных процессов, ширина линий для льда составила 14 Gs ( $T_2 = 17 \mu\text{s}$ ).

Аналогично можно относиться и к данным для метана (третий и четвертый столбцы таблицы). При низких температурах время спин-спиновой релаксации  $T_{2m}$  относится к сорбированной компоненте метана. При более высоких температурах значения  $T_{2m} \sim 10^4 \mu\text{s}$  соответствуют подвижности молекул свободного метана в объеме пор. Более высокое значение коэффициента самодиффузии при температуре 118 К по сравнению с  $D_s$  при комнатной температуре связано с изменением механизма релаксации спинов и переходу от объемной диффузии к поверхностной. Более подробно эта проблема рассмотрена в отдельной нашей статье [18].

1. *A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, V.V. Sinolitsky, V.E. Zaidenvarg*, Chem. Solid Fuel (Moscow) **1**, 16 (1993).
2. *Z. Weishauptová, J. Medek, L. Kovář*, Fuel **83**, 1759 (2004).
3. *T.A. Василенко, А.К. Кириллов, Н.И. Волошина, Я.В. Шажко*, ФТВД **17**, № 4, 91 (2007).

4. *A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, T.A. Troitskiy, A.N. Molchanov*, ФТВД **19**, № 4, 117 (2009).
5. *Y. Zhang, G.J. Hirasaki, W.V. House, and R. Kobayashi*, SPWLA 43rd Annual Logging Symposium, Oiso, Japan, June 2–5, 2002.
6. *J.H. Quateman, M. Bretz*, Phys. Rev. Lett. **49**, 1503 (1982).
7. *S. Yang, L. Ouyang, J.M. Phyllips, and W.Y. Ching*, Phys. Rev. **B73**, 165407 (2006).
8. *S. Talapatra, A.D. Migone*, Phys. Rev. **B65**, 045416 (2002).
9. *A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, T.A. Vasilenko*, Успехи физических наук **175**, 1217 (2005).
10. *A.D. Alexeev, E.V. Ulyanova, N.A. Kalugina, S.E. Degtyar*, Condensed Matter Physics **9**, 1, 109 (2006).
11. *K. Tomita*, Phys. Rev. **89**, 429 (1953).
12. *J.P. Coulomb, M. Bienfait, P. Thorel*, Phys. Rev. Lett. **49**, 733 (1973).
13. *S.K. Garg, S.R. Gough, D.W. Davidson*, J. Chem. Phys. **63**, 1646 (1975).
14. *V.V. Turov, A.A. Turova, E.V. Goncharuk, V.M. Gun'ko*, Applied Surface Science **255**, 3310 (2008).
15. *J.R. Zimmerman, W.E. Britten*, J. Chem. Phys. **61**, 1328 (1957).
16. *F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro et al.*, J. Chem. Phys. **124**, 161102 (2006).
17. *В.В. Манк, Н.И. Лебовка*, Спектроскопія ядерного магнітного резонанса води в гетерогенних середовищах, Наукова думка, Київ (1988).
18. *A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitskiy, A.V. Donchuk*, ФТВД **20**, № 2, 132 (2010).

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, O.M. Molchanov, G.A. Troitskiy, A.V. Donchuk*

#### ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ДИФУЗІЙНИХ ПРОЦЕСІВ У ПОРУВАТИХ СЕРЕДОВИЩАХ: РУХЛИВІСТЬ МЕТАНУ У ВУГІЛЛЯХ

Обговорюються результати досліджень швидкості емісії метану з викопних вугілля, насичених газом при 10 МПа, в інтервалі температур 262–363 К. Використовувалися гравіметричний та ЯМР-методи. З арреніусових залежностей отримано енергії активації дифузії, які вказують на визначальну роль десорбції з поверхні пор в контролі швидкості емісії метану з вугілля середньої стадії метаморфізму. Для анрацита енергія активації  $E \approx 40\text{--}50$  кДж/моль, що відповідає енергії зв'язку молекул метану, розчинених у твердій матриці вугільної речовини.

**Ключові слова:** ЯМР, викопне вугілля, поруватість, метан, дифузія, сорбція, фазовий стан, енергія активації

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, A.N. Molchanov, G.A. Troitskiy, A.V. Donchuk*

#### TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DIFFUSION PROCESSES IN POROUS MEDIA: THE MOBILITY OF METHANE OF FOSSIL COALS

The results of investigation of the methane emission rate in the temperature range 262–363 K from gas saturated at 10 MPa fossil coals are discussed. The gravimetric and NMR meth-

ods are used. Activation energy for diffusion was obtained from the Arrhenius dependence which indicate the decisive role of desorption from the surface of pores to control the rate of methane emission from coal of the middle stages of metamorphism. The activation energy for hard coal is  $E \approx 40\text{--}50$  kJ/mol, which corresponds to the binding energy of methane molecules dissolved in a solid matrix of coal substance.

**Keywords:** NMR, fossil coal, porosity, methane, diffusion, sorption, phase state, activation energy

**Fig.** Changes in methane diffusion coefficient in Arrhenius coordinates for anthracite in 262–353 K temperature range