

УДК 544.23.022

МОЛЕКУЛЯРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КОНКУРИРУЮЩЕЙ АДСОРБЦИИ МЕТАНА И УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА В МАТРИЦЕ УГЛЯ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЫ

© 2019 г. Хань Цзиньсюань^{1,*}, Лу Яньцзюнь^{1,**}, Е. Ю. Макарова^{1,***}, А. Х. Богомолов^{1,****}, Ян Чжаочжун^{2,*****}

¹ ФГБОУ ВО “Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова”, Геологический факультет, 119991 Москва, Россия

² Юго-западный нефтяной университет, главная государственная лаборатория геологии и разработки залежей нефти и газа, 610500 Чэнду, Китай

*e-mail: pulinsd@mail.ru

**e-mail: lhmsu@mail.ru

***e-mail: lenamakarova87@yandex.ru

****e-mail: nvproncl@geol.msu.ru

*****e-mail: yzzycl@vip.sina.com

Поступила в редакцию 15.01.2018 г.

После доработки 25.04.2019 г.

Принята к публикации 03.06.2019 г.

Рассмотрено молекулярное моделирование конкурирующей адсорбции CH_4/CO_2 в углях в присутствии воды. Показано, что синергетический эффект стенок микропор оказывает значительное влияние на пространственное распределение адсорбатов и молекулы воды могут мешать беспрепятственной диффузии и адсорбции CO_2 и CH_4 в пустотном пространстве угля. Углекислый газ легче адсорбируется в микропорах, чем метан при конкурирующей адсорбции. Изменение избыточной адсорбируемости связано с разностью плотности между адсорбированной и объемной фазами. По сравнению с плотностью метана, изменение плотности углекислого газа оказывает влияние на тенденцию изменения адсорбируемости при конкурирующей адсорбции этих компонентов.

Ключевые слова: метан угольных пластов, угли в присутствии воды, молекулярное моделирование, конкурирующая адсорбция, коэффициент селективности.

DOI: 10.1134/S0023117719050050

ВВЕДЕНИЕ

Метан угольных пластов (МУП) – это новый вид нетрадиционных энергетических ресурсов. В компонентном составе МУП наибольшую долю составляет метан (CH_4). Газы в угольном пласте находятся преимущественно в сорбированном состоянии, что осложняет разработку метаноугольных месторождений при добыче метана угольных пластов (МУП). Фильтрационно-емкостное свойство метаноугольных отложений хуже традиционных коллекторов (песчаники, известняки и др.). В угле пустотное пространство формируется структурой органического вещества угля и трещинами различного размера и происхождения. При создании модели пустот трещинного типа в углях была принята следующая классификация [1]: микропоры размером менее 2 нм, мезопоры размером 2–50 нм, макропоры размером более 50 нм.

Современные исследования свидетельствуют о том, что углекислый газ (CO_2) может увеличить добычу метана угольных пластов при разработке метаноугольных месторождений [2–6]. Углекислый газ, закачанный в угольные пласты, может не только снизить уровень загрязнения окружающей среды, но и содействовать десорбции метана угольных пластов путем его вытеснения из угольной матрицы.

Как правило, большинство угольных пластов насыщены водой в разных формах ее существования: свободной, адсорбированной, поверхностно-адсорбированной, капиллярной, как непосредственно в матрице угля, так и в трещинах и пустотах различной размерности и происхождения [7, 8]. Установлено, что для сухого угля существует параболическая зависимость с минимумом между степенью метаморфизма угля и адсорбируемостью газа, тогда как для влажного угля (без

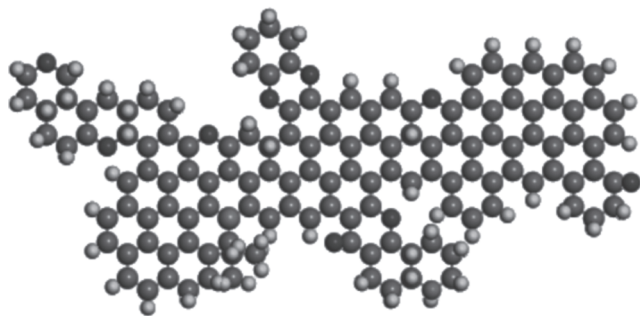


Рис. 1. Оптимизированная модель $C_{135}H_{96}O_9NS$.

удаления естественной влажности угля) наблюдается линейная зависимость между этими показателями [9]. Чем больше содержание влаги, тем меньше адсорбируемость газа, но при достижении предела содержания влаги адсорбируемость газа становится постоянной [10, 11]. Макромолекула угля обладает кислородными функциональными группами, такими как карбоксильная и гидроксильная, из-за которых молекулы воды сначала адсорбируются на кислородных функциональных группах, а затем – на адсорбированных молекулах воды, в зависимости от водородных связей [12–14], что может существенно влиять на адсорбцию газа.

Исследовали антрациты бассейна Циньшуй, расположенного в Северном Китае. Запасы МУП в бассейне Циньшуй достигают 3.97 трлн m^3 , что составляет 10% от всех запасов Китая [15]. В настоящее время на юге бассейна разрабатывается метаноугольное месторождение, что подтверждает актуальность проводимых исследований. В южном бассейне Циньшуй в основном залегают антрациты, поэтому в статье обсуждаются созданные модели пустотного пространства трещинного типа в антрацитах с различным размером пустоты (1, 2, 4 и 6 нм) и содержанием влаги (1, 2 и 4%). Моделируются изотермы адсорбции двухкомпонентной смеси метан/углекислый газ (CH_4/CO_2), и рассматривается влияние размера пустоты, содержания влаги и мольных долей этих компонентов на конкурирующую адсорбцию CH_4 и CO_2 . Выявлены закономерности конкурирующей адсорбции.

Информация о моделировании. Метан угольных пластов адсорбируется преимущественно в микропорах антрацита. Исходя из характеристик химического состава антрацита, были созданы модели пустотного пространства в “угольной матрице” трещинного типа на основе молекулярной модели, предложенной в [16] и оптимизированной, и изучены адсорбционные характеристики МУП в трещинах разной размерности. Принятая модель имеет более высокую ароматизацию и правильное расположение молекул, что близко к молекулярной структуре именно антрацита.

Для молекулярного моделирования было использовано программное обеспечение *Materials studio*, с помощью которого для получения необходимой модели были выполнены минимизация энергии и оптимизация плотности молекулярной структуры угля посредством метода оптимизации плотности: плотность молекул угля с пространственной структурой будет ближе к антрациту. Оптимизированная модель представлена на рис. 1. Для создания моделей пустот трещинного типа с различным размером раскрытия сначала была получена плоскость расщепления оптимизированной молекулярной модели в соответствии с положением $(-2, 0, -1)$, затем созданы слои с различными размерами пустот и добавлены молекулы воды от массы модели угля. Содержание молекул воды в модели угля выражается как абсолютное содержание влаги и вычисляется по формуле

$$\beta = \frac{M_m - M_d}{M_d}, \quad (1)$$

где β – абсолютное содержание влаги, %; M_m – масса угля, содержащего влагу, г; M_d – масса высушенного угля, г.

Модели трещинных пустот с содержанием влаги представлены на рис. 2.

Метод *GCMC* используется для моделирования конкурирующей адсорбции смеси CH_4/CO_2 в матрице угля в присутствии воды. Молекулярные модели H_2O , CO_2 и CH_4 получены геометрической оптимизацией (структурные параметры приведены в табл. 1). В соответствии с глубиной залегания антрацита и состоянием адсорбции, диапазон адсорбционного давления составляет от 0 до 10 МПа при 303.15 К, но при моделировании введена летучесть, которая используется взамен давления в случае высоких давлений и неидеального газа. Силовое поле играет ключевую роль в молекулярном моделировании. В процессе моделирования выбрано силовое поле “dreiding”, в котором общая энергия E состоит из связанной энергии и несвязанной энергии. Силовое поле “dreiding” представлено следующим образом:

$$\begin{aligned} E = & \frac{1}{2} \sum_i k_b (b_i - b_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_i k_\theta (\theta_i - \theta_0)^2 + \\ & + \frac{1}{2} \sum_i V_\varphi [1 - \cos(\varphi_i - \varphi_0)] + \frac{1}{2} \sum_i k_\chi (\chi_i - \chi_0)^2 + \\ & + 4 \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{D r_{ij}} + \\ & + D_{hb} \left[5 \left(\frac{R_{hb}}{R_{DA}} \right)^{12} - 6 \left(\frac{R_{hb}}{R_{DA}} \right)^{10} \right] \cos^4(\theta_{DHA}), \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}, \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2, \quad (3)$$

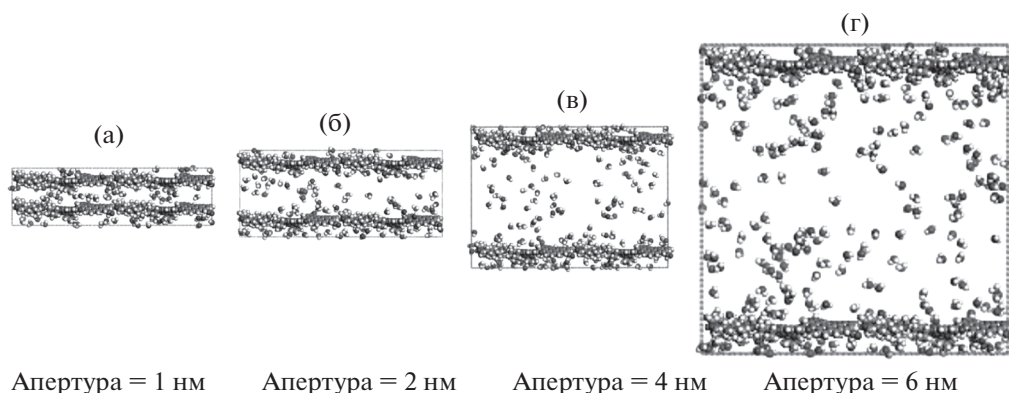


Рис. 2. Модели трещинных пустот шириной 1 нм (а), 2 нм (б), 4 нм (в), 6 нм (г) с содержанием влаги.

k_b – константа упругости связи при сжатии; b_i и b_0 – i -я длина связи и длина связи в балансе соответственно, Å; k_θ – константа упругости при изгибе угла связи; θ_i и θ_0 – i -й угол связи и угол связи в балансе соответственно, град; V_ϕ – константа упругости члена искажения двухгранного угла; ϕ_i и ϕ_0 – i -й двугранный угол и двугранный угол в балансе соответственно, град; k_χ – константа упругости внеплоскостного колебания; χ_i и χ_0 – i -й угол внеплоскостного колебания и угол внеплоскостного колебания в балансе соответственно, град; r_{ij} – расстояние между атомами, Å; ϵ_i и ϵ_j – потенциальные ямы атомов или молекул i -го, j -го, кДж/моль; σ_i и σ_j – диаметры столкновения атомов или молекул i -го, j -го, нм; q_i и q_j – заряды, i -го и j -го ионов соответственно, С; r_{ij} – расстояние между ионами, Å; D – эффективная диэлектрическая проницаемость; величины D_{hb} (кДж/моль) и R_{hb} (Å) зависят от величин зарядов; R_{DA} – расстояние между донорным и акцепторным атомами, Å; θ_{DNA} – угол связи между донором водорода, водородом и акцептором водорода, град.

Как показано в формуле (2), силовое поле “dreiding” включает энергию связи (член 1), энергию угла (член 2), торсионную энергию (член 3) и энергию инверсии (член 4) в связанном потенциале. Несвязанный потенциал состоит из энергии Ван-дер-Ваальса (член 5), кулоновской энергии (член 6) и энергии водородных связей (член 7).

В процессе моделирования адсорбции получены абсолютная и избыточная адсорбируемость. Абсолютная адсорбируемость – это количество вещества адсорбата в поверхностном слое адсорбента. Избыточная – это избыток адсорбата в поверхностном слое, по сравнению с таким же слоем в объемной фазе. Отношение абсолютной адсорбируемости к избыточной показано следующим образом:

$$N_e = N_a - \frac{V_p \cdot \rho(p, T)}{n \cdot m}, \quad (4)$$

где N_e – избыточная адсорбируемость, моль/г; N_a – абсолютная адсорбируемость, моль/г; V_p – объем пустоты, см³; ρ – плотность адсорбата при постоянном давлении и температуре, г/см³; n – мольная масса, г/моль; m – масса адсорбента, г. Коэффициент селективности S характеризует адсорбируемость молекул в конкурирующей адсорбции, и коэффициент селективности $S_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$ представлен следующим образом:

$$S_{\text{CH}_4/\text{CO}_2} = \left(\frac{x_{\text{CH}_4}}{x_{\text{CO}_2}} \right) / \left(\frac{y_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CO}_2}} \right), \quad (5)$$

где x_{CH_4} и x_{CO_2} – число молей CH_4 и CO_2 в адсорбированной фазе соответственно, а y_{CH_4} и y_{CO_2} – число молей CH_4 и CO_2 в объемной фазе соответственно. Когда коэффициент селективности $S_{\text{CH}_4/\text{CO}_2}$ больше единицы, адсорбируемость CH_4 превышает адсорбируемость CO_2 , что указывает на то, что CH_4 легче адсорбируется.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние размера пустоты. Адсорбируемость при различных размерах пустот представлена на рис. 3. При уменьшении размера пустот адсорбируемость повышается из-за эффекта заполнения микропор, следовательно, микропоры с большим адсорбционным потенциалом могут привести к значительному повышению адсорбируемости при низкой летучести. Когда размер микропор приближается к апертуре адсорбированной молекулы, потенциалы стен микропор перекрывают друг друга, что приводит к очень высокой энергии

Таблица 1. Структурные параметры адсорбатов

Молекула адсорбата	Длина связи, Å	Угол связи, град
H ₂ O	0.980	104.485
CO ₂	1.152	180.000
CH ₄	1.090	109.471

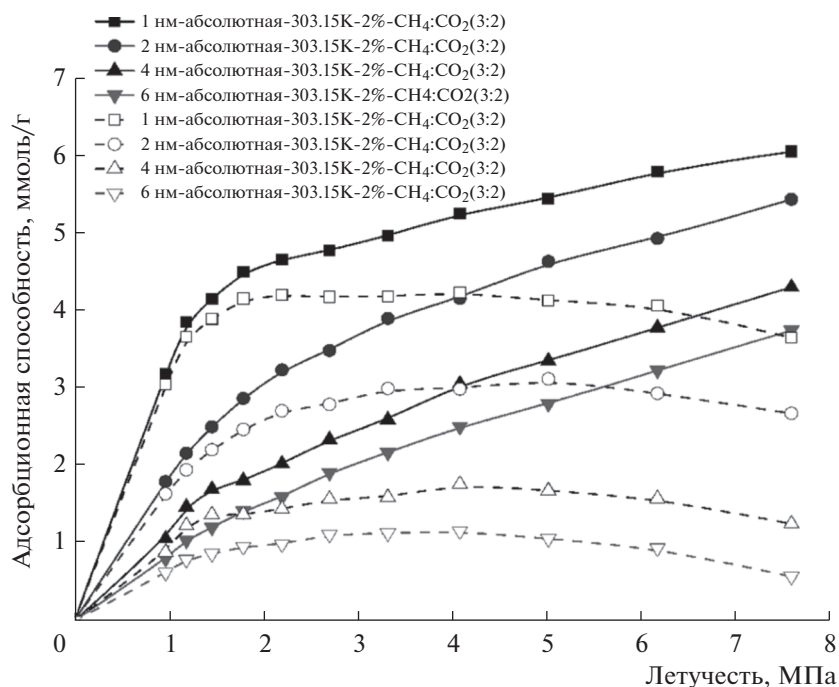
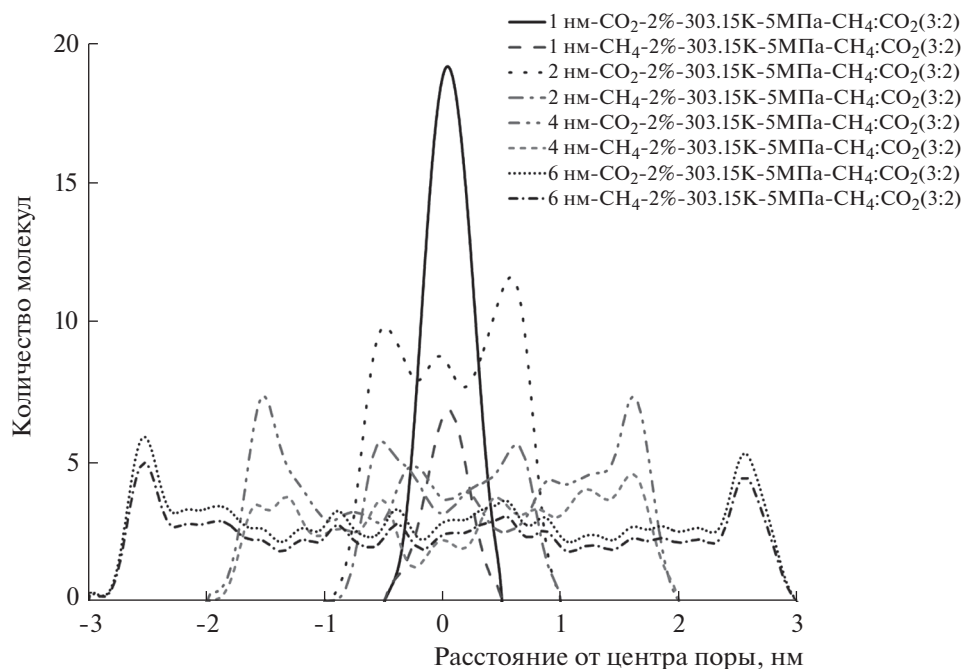


Рис. 3. Адсорбируемость при различных размерах пустот.

Рис. 4. Количество молекул CH₄ и CO₂ относительно центра трещинных пустот.

адсорбции (рис. 4). Чем меньше размер пустот, тем более сильные потенциалы адсорбции. Это явление заметно в диапазоне 0–1.5 МПа в трещинной пустоте размером 1 нм.

С увеличением размера пустот изменение адсорбируемости при низкой летучести замедляет-

ся. В мезопорах капиллярная конденсация может способствовать непрерывной адсорбции в отношении эффекта заполнения микропор. При возрастании летучести адсорбируемость повышается, а избыточная адсорбируемость сначала повышается, а затем снижается, что связано с разностью плотно-

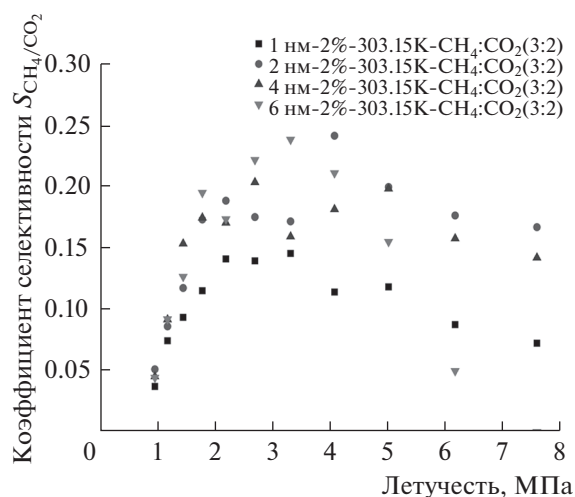


Рис. 5. Коэффициенты селективности при различных размерах пустот.

сти между адсорбированной и свободной фазами. С возрастанием летучести CH_4 и CO_2 в свободной фазе постепенно сжимаются, поэтому плотность свободной фазы постепенно приближается к плотности адсорбированной фазы. Когда разностью плотностей невозможно пренебречь, избыточная адсорбируемость начинает снижаться. Для выражения этой связи можно использовать уравнение

$$N_e = N_a \cdot \left(1 - \frac{\rho_f}{\rho_a}\right), \quad (6)$$

где ρ_f – плотность свободной фазы, г/см^3 ; ρ_a – плотность адсорбированной фазы, г/см^3 . Для дальнейшего изучения характеристик конкурирующей адсорбции на рис. 4 представлены значения адсорбата на различных расстояниях от трещинных пустот.

В трещинной пустоте размером 1 нм концентрация CH_4 и CO_2 в центре пустоты указывает на то, что синергетический эффект стенок в микропоре оказывает значительное влияние на пространственное распределение адсорбатов. При увеличении размера пустот синергетический эффект стенок постепенно снижается и пространственное положение адсорбатов смещается от центра пустоты к ее стенкам. В трещинной пустоте размером 6 нм CH_4 и CO_2 в основном адсорбируются на стенках пустоты. Как показано на рис. 4, количество молекул CO_2 всегда превышает количество молекул CH_4 в пустоте любого размера. Хотя молярная концентрация CO_2 в смеси меньше по сравнению с CH_4 , участки адсорбции на стенках пустот преимущественно занимают молекулы CO_2 , следовательно, концентрация не влияет на преимущество адсорбции CO_2 . Тем не менее,

преимущество CO_2 в адсорбции теряется с увеличением размера пустоты. Кроме того, коэффициенты селективности также могут выявить преимущество адсорбции в конкурирующей адсорбции. Коэффициенты селективности при различных размерах пустот представлены на рис. 5. Все коэффициенты меньше единицы, следовательно, адсорбируемость CO_2 лучше адсорбируемости CH_4 .

В [17] представлены результаты моделирования изотерм адсорбции смеси газов CH_4/CO_2 при различных размерах пустот с использованием метода *GCMC*. Результаты показали, что адсорбция смеси газов в микропорах выше, что соответствует результатам моделирования (рис. 3), полученным в данном исследовании. Микропоры, обладающие большей удельной площадью поверхности и большим адсорбционным потенциалом, могут способствовать адсорбции молекул газа.

Влияние содержания влаги. Микропоры – это основное адсорбционное пространство, в котором содержится МУП, поэтому для адсорбции и диффузии МУП важно изучить возможное заполнение микропористой среды молекулами воды, которая, безусловно, присутствует в рассматриваемой системе. Адсорбция проведена при постоянных температуре и давлении. В случае, когда летучесть газа равна нулю, независимо от того, как изменяется содержание влаги, адсорбируемость газа считается равной нулю. По мере увеличения содержания влаги уменьшаются адсорбируемости CO_2 и CH_4 (рис. 6). Это связано с тем, что некоторая часть адсорбирующего пространства занята молекулами воды. В [18] показано, что CO_2 и CH_4 продолжают адсорбироваться на углях с равновесной влажностью, что обусловлено конкуренцией за все доступные центры адсорбции между водой и этими двумя газами. Как показано на рис. 7, α , γ и β являются областями пересечения центров адсорбции CO_2 – CH_4 , H_2O – CH_4 и H_2O – CO_2 соответственно, а δ – центрами первичной адсорбции воды [18], которые обычно находятся на кислородных функциональных группах углей. Молекулы воды, которые преимущественно адсорбируются на центрах первичной адсорбции δ , затем занимают области пересечения центров адсорбции H_2O , CO_2 и CH_4 , непрерывно захватывая центры адсорбции до достижения динамического равновесия, поэтому области пересечения центров адсорбции и их соответствующие пропорции будут меняться с изменением температуры и давления [18]. Исследование этой части было подробно описано в [19].

Молекулы воды в основном распределяются в центре трещины размером 1 нм (рис. 8), кроме того, за счет образования водородных связей могут формировать кластеры [14, 19–21], поэтому наличие воды препятствует диффузии CO_2 и CH_4 в пустоте. Рассчитанные коэффициенты диффузии

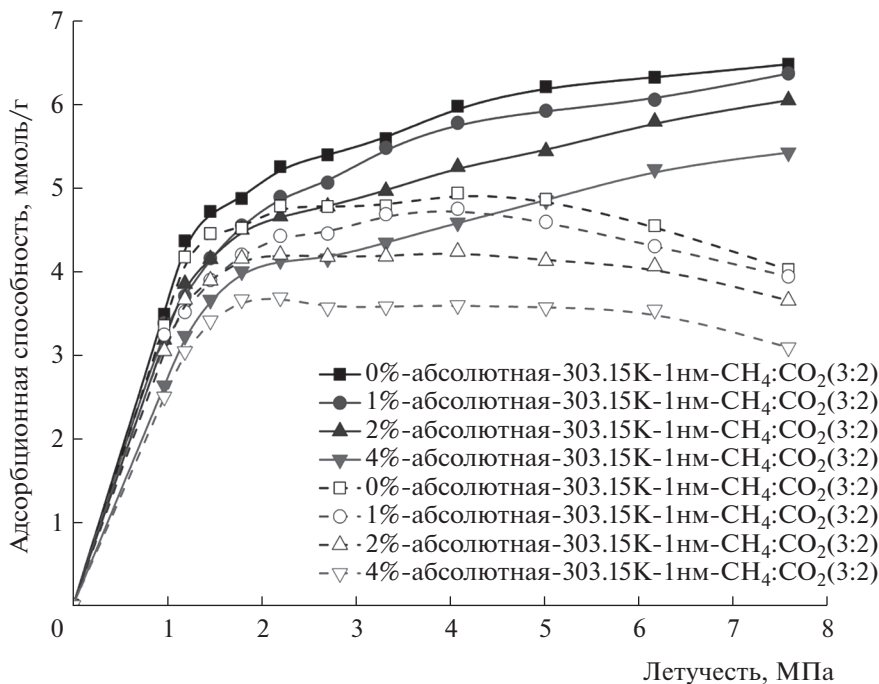


Рис. 6. Адсорбируемость смеси CH₄/CO₂ при различном содержании влаги.

смеси CH₄/CO₂ при различном содержании влаги приведены в табл. 2. С увеличением содержания влаги коэффициент диффузии уменьшается. Когда содержание влаги достигает 4%, коэффициент диффузии уменьшается до $3.92 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Была введена радиальная функция распределения (РФР) для дальнейшего изучения влияния воды на пространственное распределение углекислого газа и метана в микропорах. РФР пред-

ставляет вероятность появления других частиц в пространстве с расстоянием (r) от указанной частицы (см. рис. 9). Когда расстояние между H₂O и CO₂ составляет 0.37 нм, значение РФР максимально — 1.57, что указывает на то, что вероятность наличия молекулы CO₂ максимальна на расстоянии 0.37 нм от молекулы воды. Максимальное значение РФР H₂O—CH₄ меньше максимального значения РФР H₂O—CO₂ на расстоянии 0.41 нм, что говорит о том, что максимальная локальная плотность CH₄ меньше максимальной локальной плотности CO₂, а относительно H₂O—CH₄ взаимодействие между H₂O и CO₂ сильнее из-за большей поляризуемости молекул CO₂. Значение РФР CO₂—CH₄ достигает своего максимума при расстоянии 0.44 нм, а при расстоянии между CO₂ и CH₄ менее 0.19 нм значение РФР равно нулю, т.е. предельное расстояние между CO₂ и CH₄ составляет 0.19 нм. Когда расстояние между CO₂ и CH₄ превышает 0.9 нм, значение РФР колеблется около единицы, указывая на то, что локальная плотность двухкомпонентного соединения близка к средней плотности системы.

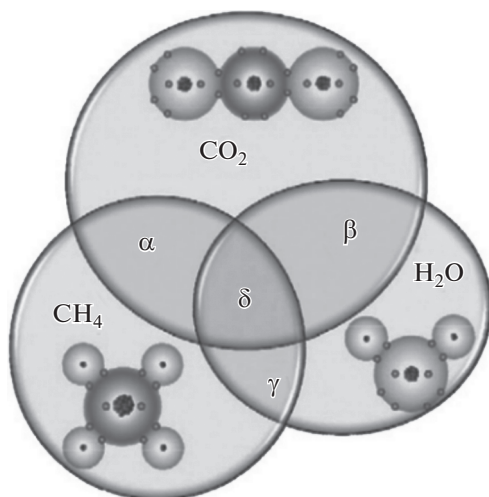


Рис. 7. Центры адсорбции H₂O, CO₂ и CH₄ при постоянном давлении и температуре (сфера представляет количество центров адсорбции) [18].

Для проверки выводов проведенного моделирования обратимся к данным экспериментальных исследований. В [22] измеряли адсорбируемость смеси газов CH₄/CO₂ к адсорбции на антраците при различном содержании влаги. Опытные данные показывают, что наличие влаги может значительно снизить адсорбируемость газа и при

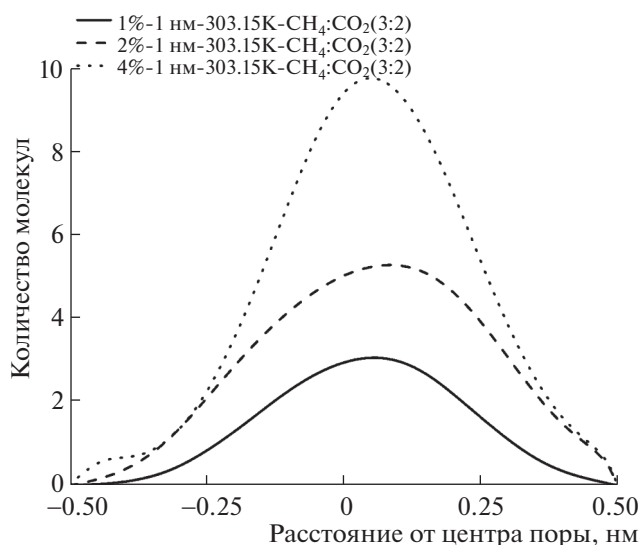


Рис. 8. Распределение молекул воды в трещинной пустоте размером 1 нм.

увеличении содержания влаги можно наблюдать еще большее снижение адсорбируемости. Результаты эксперимента соответствуют результатам моделирования (рис. 6). Молекулы воды сначала занимают центры адсорбции с кислородными функциональными группами, а затем адсорбируют друг друга для образования кластеров, зависящих от водородных связей [14, 19–21]. Это явление будет препятствовать адсорбции газа.

Влияние молекулярных соотношений. На рис. 10 показана адсорбируемость в микропорах и мезопорах при разной мольной доле рассматриваемых газов. В пустотном пространстве трещинного типа размером 1 нм абсолютная адсорбируемость сначала увеличивается довольно резко, а затем медленно растет параллельно с увеличением летучести. Абсолютная адсорбируемость обратно пропорциональна мольной доле. Избыточная адсорбируемость приближается к абсолютной адсорбируемости при низкой летучести, указывая на то, что в микропорах на начальном этапе адсорбции преобладает адсорбированная фаза изучаемых газов. С увеличением летучести избыточная адсорбируемость сначала не меняется, а потом начинает снижаться, и при летучести 6.2 МПа избыточная адсорбируемость прямо пропорциональна мольной доле, что говорит о том, что вы-

Таблица 2. Коэффициенты диффузии смеси CH_4/CO_2 при различном содержании влаги

Содержание влаги (%) в трещинной пустоте размером 1 нм	0	1	2	4
Коэффициент диффузии смеси CH_4/CO_2 ($\times 10^{-9}$ м ² /с)	6.07	5.85	5.78	3.92

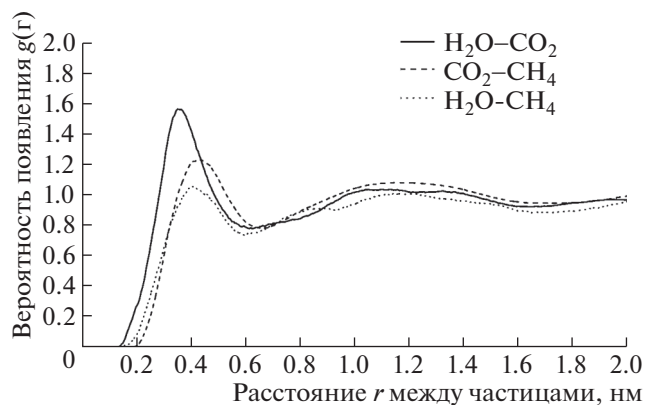


Рис. 9. Радиальные функции распределения двухкомпонентной смеси CH_4/CO_2 в микропоре с содержанием влаги 1%.

сокая летучесть может предотвратить вытеснение молекул метана (CH_4) молекулами углекислого газа (CO_2). В случае с пустотой шириной 6 нм при возрастании летучести абсолютная адсорбируемость постепенно повышается ввиду отсутствия воздействия заполнения микропор и абсолютная адсорбируемость немного возрастает с увеличением мольной доли CO_2 . Тенденция изменения избыточной адсорбируемости в трещинах шириной 6 нм схожа с изменением в условиях трещин 1 нм, но адсорбируемость в широких трещинах (6 нм) значительно изменяется при летучести более 5.3 МПа. По сравнению с адсорбцией в мезопоре микропора более благоприятна для CO_2 при конкурирующей адсорбции.

Как сказано ранее, уменьшение избыточной адсорбируемости связано с разностью плотностей между адсорбированной фазой и объемной фазой. Для отбрасывания вмешательства большого адсорбционного потенциала в микропорах и дальнейшего выявления влияния плотности адсорбата на адсорбируемость на рис. 11 показаны кривые изменения плотности в трещинной пустоте размером 6 нм. При снижении мольной доли CO_2 плотность CH_4 в адсорбированной фазе постепенно приближается к плотности в объемной фазе, указывая на то, что адсорбированная фаза постепенно объединяется с объемной фазой. При увеличении мольной доли CO_2 разница в плотности CO_2 между адсорбированной и объемной фазами постепенно уменьшается, и по сравнению с плотностью CH_4 изменение плотности CO_2 может значительно повлиять на адсорбируемость при конкурирующей адсорбции.

Все коэффициенты селективности при различных мольных долях меньше единицы (рис. 12), что говорит о том, что при конкурирующей адсорбции преобладают молекулы CO_2 . На рис. 10, б показано, что, когда летучесть достигает пример-

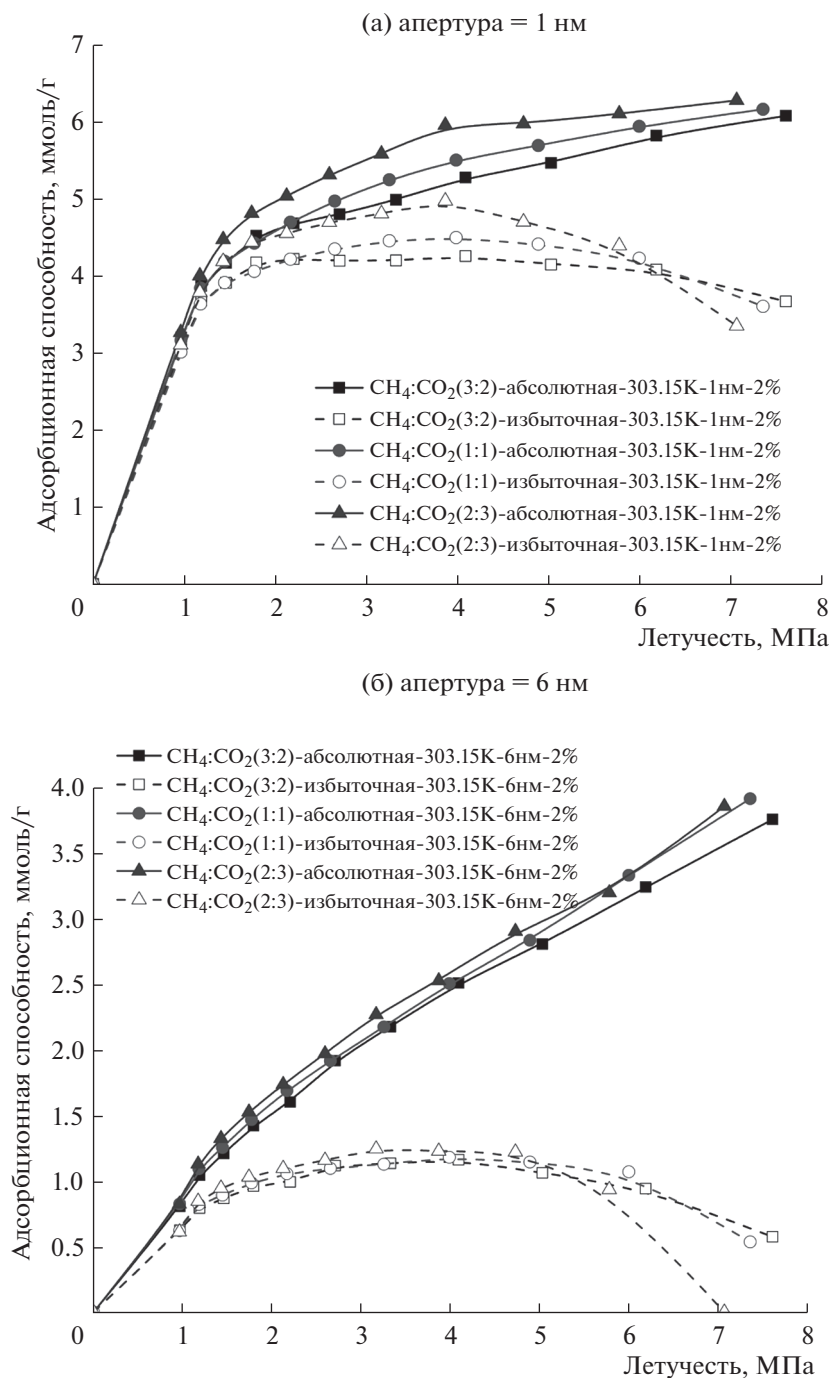


Рис. 10. Адсорбируемость при различных мольных долях в трещинах шириной 1 нм (а) и 6 нм (б).

но 7 МПа, избыточная адсорбируемость приближается к нулю при соотношении мольной доли $\text{CH}_4/\text{CO}_2 = 2/3$. Это связано с тем, что, согласно уравнению (6) и рис. 11,б, адсорбированная фаза и объемная фаза в этот момент не могут быть разделены.

В [23] приведены изотермы адсорбции смеси газов CH_4/CO_2 при различной их концентрации. При концентрации углекислого газа в пределах

0–70% избыточная адсорбируемость двухкомпонентной смеси возрастает, что похоже на результаты моделирования, которое было проведено в рамках этого исследования в трещинах шириной 6 нм при летучести 0–4 МПа (рис. 10,б). Однако опытные данные (рис. 2 из [23]) и результаты моделирования отличаются в том случае, когда летучесть превышает 4 МПа. Возможно, что при моделировании летучесть имеет принятое значение. Летучесть – это эффективное давление, которое

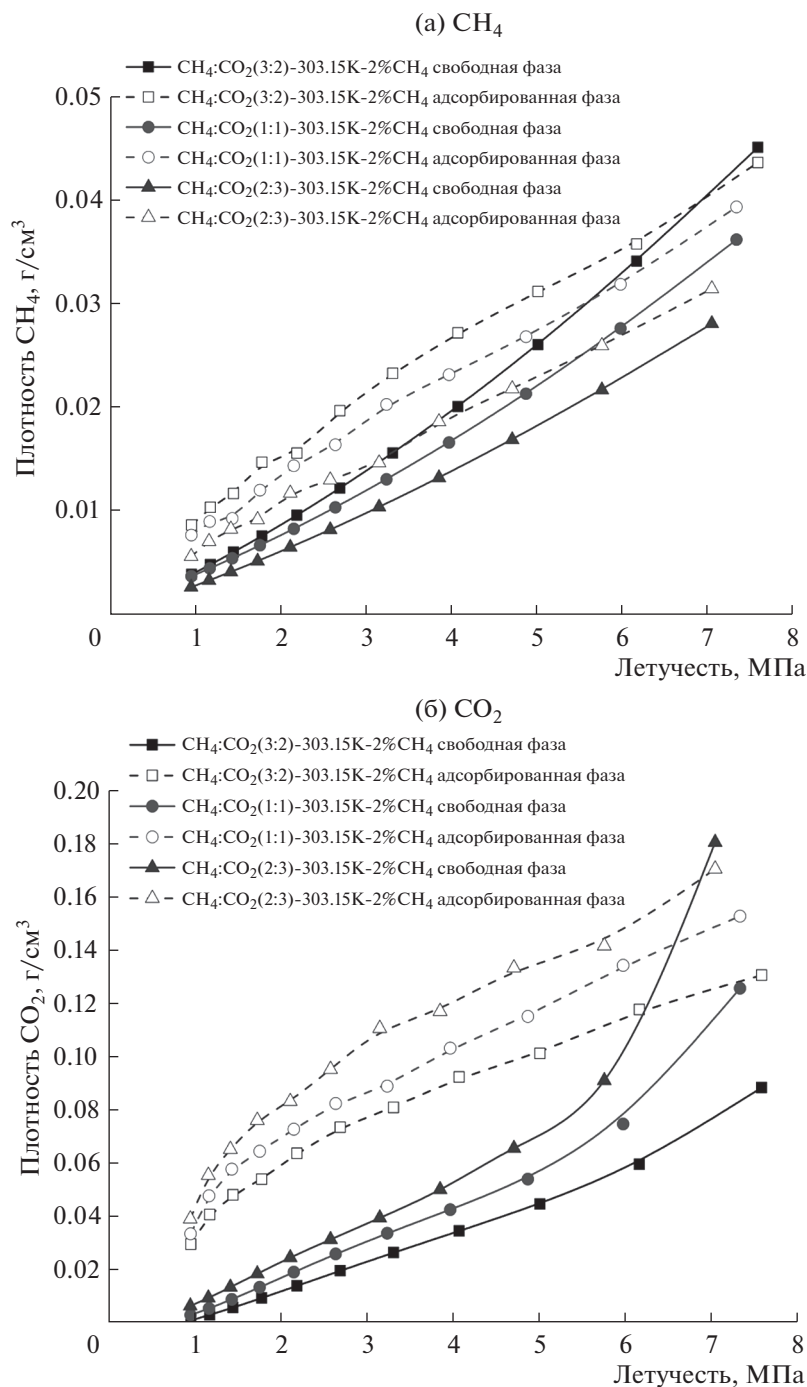


Рис. 11. Изменения плотности адсорбатов CH₄ (а) и CO₂ (б) в трещинах шириной 6 нм.

меньше экспериментального. Кроме того, в моделировании интервал изменения летучести соответствует интервалу изменения давления 0–10 МПа, который шире экспериментального интервала давления 0.5–5 МПа. Изотермы избыточной адсорбции могут меняться из-за влияния разницы плотности между адсорбированной фазой и объемной фазой, когда давление более 5 МПа.

ВЫВОДЫ

Синергетический эффект стенок микропор оказывает значительное влияние на пространственное распределение адсорбатов. При увеличении размера пустот синергетический эффект стенок постепенно снижается и пространственное положение адсорбатов смещается от центра пустоты к ее стенкам.

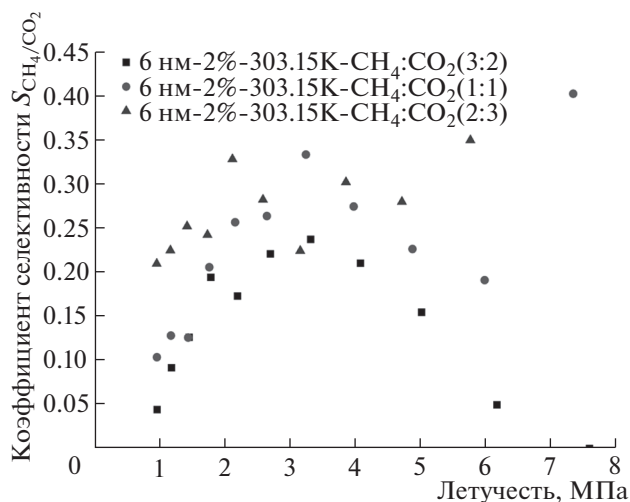


Рис. 12. Коэффициенты селективности при различных мольных долях.

Молекулы воды в микропорах могут мешать беспрепятственной диффузии и адсорбции CO_2 и CH_4 в пустотном пространстве угля. Взаимодействие между H_2O и CO_2 относительно $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_4$ сильнее из-за большей поляризуемости молекул CO_2 . По сравнению с адсорбцией в мезопоре, микропора более благоприятна для CO_2 при конкурирующей адсорбции.

Уменьшение избыточной адсорбируемости связано с разностью плотности между адсорбированной фазой и объемной фазой. По сравнению с плотностью CH_4 изменение плотности CO_2 может оказать значительное влияние на адсорбируемость при конкурирующей адсорбции. В целом, CO_2 обладает большей адсорбируемостью, чем CH_4 .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Jinteng J.Y., Shichuan D.X., Anbu Y.F. Chemical Industry Press: Beijing, 2010. 15 с.
2. Kutchko B.G., Goodman A.L., Rosenbaum E., Natesakhawat S., Wagner K. // Fuel. 2013. V. 107. № 2. P. 777.
3. Perera M.S.A., Ranjith P.G., Choi S.K., Airey D. // Fuel. 2012. V. 94. № 1. P. 596.
4. Qu H.Y., Liu J.S., Chen Z.W., Wang J.G., Pan Z.J., Connell L., Elsworth D. // Int. J. Green. Gas. Con. 2012. V. 9. P. 281.
5. Shukla R., Ranjith P., Haque A., Choi X. // Fuel. 2010. V. 89. № 10. P. 2651.
6. Massarotto P., Golding S.D., Bae J.S., Iyer R., Rudolph V. // Int. J. Coal. Geol. 2010. V. 82. № 3–4. P. 269.
7. Han J.X., Yang Z.Z., Li X.G., Zhang J. // Chem. Tech. Fuels. Oil. 2015. V. 51. № 2. P. 207.
8. Chen D., Pan Z.J., Liu J.S., Connell L.D. // Int. J. Coal. Geol. 2013. V. 109–110. № 2. P. 45.
9. Ozdemir E., Schroeder K. // Energ. Fuel. 2009. V. 23. № 5. P. 2821.
10. Walker P.L., Jr., Mahajan O.P. // Energ. Fuel. 1993. V. 7. № 4. P. 559.
11. Charrière D., Behra P. // J. Colloid. Interf. Sci. 2010. V. 344. № 2. P. 460.
12. Given P.H., Marzec A., Barton W.A., Lynch L.J., Gerstein B.C. // Fuel. 1986. V. 65. № 2. P. 155.
13. Suárez N., Laredo E., Nava R. // Fuel. 1993. V. 72. № 1. P. 13.
14. Salame I.I., Bandosz T.J. // Langmuir. 1999. V. 15. № 2. P. 587.
15. Zhao Q.B., Tian W.G. // Natural Gas Industry. 2008. V. 28. № 3. P. 16.
16. Yu J.S. Coal Chemistry. Metallurgical Industry Press: Beijing, 2000. 162 с.
17. Aljamaan H., Ismail M.A., Kovscek A.R. // J. Nat. Gas. Sci. Eng. 2017. V. 48. P. 119.
18. Busch A., Gensterblum Y. // Int. J. Coal. Geol. 2011. V. 87. № 2. P. 49.
19. Han J.X., Bogomolov A.Kh., Makarova E.Yu., Yang Z.Z., Lu Y.J., Li X.G. // Energ. Fuel. 2017. V. 31. № 12. P. 13528.
20. Salame I.I., Bandosz T.J. // J. Colloid. Interf. Sci. 1999. V. 210. № 2. P. 367.
21. Ohba T., Kanoh H., Kaneko K. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. № 39. P. 14964.
22. Merkel A., Gensterblum Y., Krooss B.M., Amann A. // Int. J. Coal. Geol. 2015. V. 150–151. P. 181.
23. Lafortune S., Adelise F., Bentivegna G., Didier C., Farret R., Gombert P., Lagny C., Pokryszka Z., Canto Toimil N. // Energy Procedia. 2014. V. 63. P. 5870.