

Egy új elképzelés a Mecseki-szénmedencében lévő metánnal kapcsolatban

KONCZ István

koncz.istvan38@gmail.com

A new idea in connection with methane of the Mecsek Coal Basin, Hungary

Abstract

The author made known the properties of the Mecsek coal and the results of the researches connected with methane in the Mecsek coal. According to the author, most of the methane in the coal is attached by hydrogen bond. This new idea is supported by the following facts: a) the adsorption-desorption processes are irreversible, which indicates chemisorption, b) the measured activation energy corresponds to that of hydrogen bond, c) the methane was adsorbed on coal with greater quantity as compared to nitrogen, d) the new idea explains the behaviour of the coal during mining.

Keywords: coal bed methane, hydrogen bond

Összefoglalás

A szerző ismerteti a mecseki szén tulajdonságait, a mecseki szénben lévő metánnal összefüggő kutatások eredményeit. A szerző szerint a szénben lévő metán többsége hidrogén-híddal kapcsolódik. Ezt az új elképzelést a következő tények támasztják alá: a) az adszorpciós-deszorpciós folyamatok irreverzibilisek, ami kemisorpcióra utal, b) a mért aktiválási energia megfelel a hidrogén-hídénak, c) a metán a szénen nagyobb mennyiségben adszorbeálódott, mint a nitrogén, d) az új elképzelés megmagyarázza a szén viselkedését a bányászat során.

Kulcsszavak: szénhez kötött metán, hidrogén-híd

Bevezetés

A szénhez kötött metán (Coal Bed Methane, rövidítve CBM) a nem hagyományos (unconventional) előfordulásokhoz tartozik, amelyeknek jellemzője, hogy a szénhidrogének – ez esetben a metán – a keletkezés helyén marad. A hazai nem hagyományos előfordulásokat, köztük a szénhez kötött metánt részletesen publikálták (LAKATOS & SZABÓ 2008, KONCZ 2010, BADICS et al. 2011). Magyarországon a Mecseki-szénmedencében a szénhez kötött metánvagyont 200 milliárd köbméterre (200 millió egyenérték-tonnára) becsülték (FODOR 2006). Ez a metánvagyont a Magyarországon eddig felfedezett hagyományos gázelőfordulások készletnagyságrendjébe esik.

Főleg az Egyesült Államokban és Kanadában termelnek szénhez kötött metánt (FODOR 2006). Ha a szén természetes repedésrendszerrel rendelkezik, akkor jó és jól leművelhető

gáztároló, az Egyesült Államok CBM-termelő mezőiben lévő szén ilyen (MAVOR & NELSON 1977, MCGUIRE 1994, AYERS 2003, SCOTT 2004). A repedésrendszer léte azzal jár, hogy a szén vizet tartalmaz repedésekben. Ezért a CBM-termelés céljából kutakat mélyítenek a széntelepek felületéig, és a vizet folyamatosan szivattyúzzák. Ekkor a szénben a nyomás csökken, a metán deszorbeálódik, és a vízzel együtt a kutakból távozik. A mecseki kőszéntelepek nem rendelkeznek természetes repedésrendszerrel, vízmentesek. Ezért a vízszintsüllyesztéses módszer nem alkalmazható.

A mecseki szénbányászat a termelés megkezdése óta küzd a sújtóléggrobbanással és a gázkitorréssel, amely a szénhez kötött metán felszabadulásának következménye. A bányászati eszközök által közölt kinetikus (mechanikus) energia, akár rezgések formájában is, felszabadította a szénhez kötött metánt. Az ezek elleni védekezést hatékonyan segítette a bányászellőtetés, illetve a föld alatti gázlecsapolás,

továbbá a provokációs robbantás. A szénrétegbe hatoló fúrások segítségével megkísérelt gázlecsapolás nem járt eredménnyel (VIDA & GYÖNGYÖS 1980). Technikai problémák és a mecseki szén sajátosságai miatt az 1993–94-ben kanadai közreműködéssel fúrt négy vertikális kútban végzett réteg-repesztés valamint a nyitottüreges eljárás sikertelen lett (CSÖRGE 2002).

A mecseki alsó jura korú fekete-kőszén tulajdonságai

A mecseki szén tulajdonságaival összefüggő, a következőkben közölt adatok Fodor cikkéből származnak (FODOR 2006). A mecseki szén az ASTM-szabvány szerint alacsony-közepes-magas illóanyag-tartalmú, amelynek termikus érettsége vitrintreflexió értékekkel kifejezve 0,8–1,2%. Permeabilitása 0,001–0,1 mD. Összehasonlításul, az USA CBM-termelő mezőiben lévő szén áteresztőképessége 1–10 mD, ritkán az 1 D értéket is eléri. A mecseki szén porozitása 1–15%, fajlagos metántartalma átlagosan 50 m³/t. A gázkitörések adataiból becslést, meglehetősen pontatlan, de nagyságrendileg helytálló fajlagos metánfelszabadulás 60–156 m³/t (NYERS 2002). A szénből származó gáz szénhidrogénjeinek döntő többsége (99%-a) metán, és csak 1% C₂+ szénhidrogént tartalmaz. A mecseki szén elektronmikroszkópos vizsgálatának eredményeiből kitént, hogy határozott mikroszerkezete van, amelyeknek elemei xerogél micelláknak tekinthetők (GYÖNGYÖS 1991).

A mecseki szénhez kötött metán jellemzői, a kötődés természete a korábban publikált vizsgálatok és mérések alapján

A fekete-kőszén mint szorbens három szerkezeti formában kötheti meg a metánt (TÓTH & SZABÓ 1988, 1989):

1. külső felületen, amelyhez a felszínnel kapcsolatban álló makro- és mezopórusok is hozzátartoznak,
2. mikropórusokban, ahol a transzportfolyamatok sebességét nem a pórusok térfogata, hanem az azokat összekötő szűkletek szabják meg, amelyeken keresztül a szorbeált metán a pórusokba be-léphet, illetve azokból kiléphet,
3. a kőszén rácsszerkezetében, amely molekulaméretű, a kötési energiák nagysága inkább szilárd oldatra, semmint fizikai adszorpcióra enged következtetni.

A makro-, mezo- és mikropórusokban a metán fizikai adszorpció révén kötődik a szénhez, amelyben a Van der Waals-féle erők játszanak szerepet, és ennek megfelelően az adszorpció-deszorpció izoterm folyamataik reverzibilisek. A Van der Waals-erőkkel kötött metán felszabadításához 0,2–3 kcal/mol energia szükséges (ERDEY-GRÚZ 1963). A mecseki kőszén rácsszerkezetében kötött metán esetében a fizikai adszorpció megkérdőjelezhető. A mecseki kőszénen végzett izoterm vizsgálatok eredményei szerint az adszorpció-deszorpció folyamatok nem reverzibilisek (FE-

JÉR & GYÖNGYÖS 1978). Az adszorpció és a deszorpció izotermák nem esnek egybe. Ez azt jelenti, hogy a szénhez kötött metán egy része akkor sem távozik el, ha az adszorbeált molekulák, ez esetben a metán koncentrációját a gázfázisban nullára csökkentjük. A mérések eredményei és a tapasztalatok szerint a mecseki kőszén metántartalmának döntő többsége, 92–98%-a a szén rácsszerkezetében helyezkedik el (TÓTH & SZABÓ 1988a, b, 1989).

A Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutatóintézetében a 90-es évek folyamán alapkutatásokat végeztek a mecseki kőszén metánjával összefüggésben, és kutatási eredményeiket publikálták (TÓTH & SZABÓ 1988, 1989). A 0,5–3 kg tömegű darabokból álló eredeti szénmintát aprították, és a vizsgálatokhoz az 1–1,6 mm és a 0,5–0,8 mm szemcseméretű frakciókat használták fel. Indokoltan feltételezhető, hogy a szénhez kötött metán jelentős része az aprítás során veszendőbe ment. A későbbiek során már aprítás nélküli széndarabokat alkalmaztak (TÓTH 2002).

Az aprított szénminta spontán gázleadását vizsgálták 30 °C-on, légköri nyomáson. A gázleadás sebességének csökkenése felvetette azt a kérdést, hogy van-e a folyamatnak olyan része, amely termikus aktiválási energiát igényel. Ezért az aprított szénmintából vákuumban 100 °C-on 190 óra alatt eltávolították azt a metánt, amelyik fizikai adszorpció révén kötődik a szénhez. Így a szénmintában csak a rácsszerkezetben kötött metán maradhatott. Ezt követően vizsgálták a szénminta spontán gázleadását 60, 80 és 100 °C hőmérsékleten. A gázleadás sebességének és az abszolút hőmérséklet reciprokának (1/T) az összefüggését, az Arrhenius-törvényt felhasználva meghatározták a folyamat aktiválási energiáját, amely 6,4 kcal/mol értékűnek adódott.

A továbbiakban a mechanikai hatásra bekövetkező gázleadási folyamatokat vizsgálták Hopkinson-berendezésben, amely alkalmas volt arra, hogy meghatározott kinetikai energiát közöljön a szénmintával, modellezve a bányabeli viszonyokat, amelyek gázkitöréseket eredményeztek. A szénmintán olyan telítettségi állapotot hoztak létre mesterségesen, amelynél a szorbeált metán túlnyomó része (kb. 80%-a) a szén belső felületén, illetve a szilárd rész rácsszerkezetében helyezkedett el. Azt tapasztalták, hogy a gázleadás pillanatszerű és nagy mennyiségű volt, a gázban megnövekedett a metánnál nagyobb szénatomszámú szénhidrogének (C₂–C₄) mennyisége, továbbá az eredetihez képest a szén felaprózódott, tönkrement. Ezt a jelenséget mikrogázkitörésnek nevezték. A leadott metánra vonatkoztatva az egy ütéssel közölt energia 478 kcal/mol volt, jóval nagyobb, mint a termikus aktiválási energiát igénylő folyamatoké. Ennek a viszonylag nagy mechanikus energiának tulajdonítható, hogy C₂–C₄ gázkomponensek is jelentkeztek. A szén ugyanis nemcsak a metánt, hanem a C₂+ gázkomponenseket is kötött állapotban tartja. Ha az ütés energiáját változtatták, akkor az ütésre leadott metán mennyisége a kinetikus energiával lineárisan növekedett. Ha ugyanazt az energiát több részletben közölték a szénmintával, akkor kitént, hogy az egyszeri és a többszöri energiaközlés ugyanannyi metánt szabadított fel.

A szén fajlagos felületét két, elvileg egymástól független módszerrel határozták meg: a BET-féle módszerrel, amely nitrogént alkalmaz, és a Dubinyin-féle módszerrel, amely metánt használ fel. A BET-módszer a Dubinyin-módszernél két nagyságrenddel kisebb fajlagos felületet adott meg annak ellenére, hogy a nitrogénmolekula térigénye kisebb, mint a metánmolekuláé. Ez azzal a következménnyel járhatott volna, hogy minden olyan pórusba, amelybe a metán képes behatolni, a nitrogén még könnyebben belefér. Az észlelt jelenségre azt a magyarázatot adták, hogy a metán döntő hányada nem nyitott pórusokban, hanem a belső szilárd fázisban, a szén rácsszerkezetében szorbeálódott.

Új elképzelés a mecseki szénhez kötött metánról

Jelen tanulmány szerzője szerint a mecseki fekete-köszén rácsszerkezetében a metán hidrogénhíddal, illetve az angol nyelvű kifejezésnek megfelelően hidrogénkötéssel kapcsolódik a szénhez, azaz nem fizikai adszorpcióval, hanem kemisorpcióval. A hidrogénhíd léte magyarázza a víz, az alkoholok és a karbonsavak sok tekintetben anomális tulajdonságait. Az egy vegyértékű hidrogénatomok valójában két másik atommal képesek kapcsolódni, az egyikkel erősebben, a másikkal gyengébben (ERDEY-GRÚZ 1963). A vízmolekulák hidrogénhidakkal képeznek asszociátumokat. A vízmolekula oxigénjéhez tartozó, egyik hidrogénnel sem lekötött elektronpárja vonzza magához a másik vízmolekula hidrogénjében lévő protont, kialakítva ezzel a hidrogénhidat. Az 1. ábra „a” jelű része két vízmolekula hidrogénhíddal való összekapcsolódását mutatja. Elképzelésem szerint a szén esetében a metán egyik hidrogénatomja az aromás rendszer π elektronfelhőjéhez kötődik. Az 1. ábra „b” része az egymáshoz kapcsolódó, kondenzált aromás

gyűrűket alkotó sík egy részletét mutatja, amely jellemző a szénültebb szénekre. A rendszer alapelemét a benzol képezi, amelyben a hat szénatom egy síkban van. A szénatomok 4 vegyértékelektronja közül egyet a hidrogénatommal való kapcsolat (kovalens kötés) vesz igénybe, további kettőt a két szomszédos szénatommal kialakult lokalizált, szintén kovalens kötés. A megmaradt egy elektron, az ún. π -elektron nem lokalizálódik, hanem a benzolmolekulában lévő, összesen hat π -elektron egységes elektronburkot alkot az egész benzolmolekula körül. Ezt a 6 π -elektronrendszert szemlélteti az 1. ábra „c” része. Ez a 6 π -elektronrendszer képes arra, hogy a metán egyik hidrogénjével hidrogénhidat hozzon létre, mert a 6 π -elektronrendszer vonzza a hidrogénatom magjában lévő protont. A hidrogénkötés felbontásához 2–8 kcal/mol energia szükséges, a fizikai, reverzibilis adszorpciónál szerepet játszó Van der Waals-erők leküzdése 0,2–3 kcal/mol igényel (ERDEY-GRÚZ 1964). A vákuumban előkezelt szénminták különböző hőmérsékleteken mért gázleadási sebességének hőmérsékletfüggéséből számított aktiválási energia (6,4 kcal/mol) a hidrogénhíd felbontásához szükséges energia tartományába esik (TÓTH & SZABÓ 1988a, b, 1989).

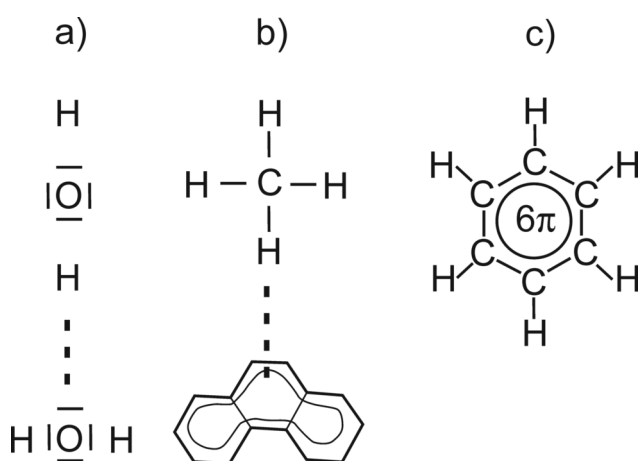
Az előzőekben említett, síkban rendeződő kondenzált aromásrendszer a szén termikus átalakulása, szénülése során, fokozatosan jön létre azáltal, hogy a növényi alkotórészeknek tekinthető lignin és a cellulóz metil-oldalláncai leszakadnak, és metánt képeznek. A szénülés során egyre több aromás szerkezet összekapcsolódik, és az oldallánkok lehasadása következtében képződő metán rögtön megkötődik az aromás gyűrűkhöz hidrogénhíd segítségével. Ismert, hogy a szénülés során nő a szénhez kötött metán mennyisége.

Következtetések

A metánnak a mecseki köszénhez való kötődésével kapcsolatos új elképzelés helyességének még nincs közvetlen bizonyítéka, de a közvetett bizonyítékok figyelemre méltók.

A mecseki szénen metánnal végzett izoterm adszorpció-deszorpció folyamatok irreverzibilisek, ami inkább kemisorpcióra semmint fizikai adszorpcióra engednek következtetni (FEJÉR & GYÖNGYÖS 1978, GYÖNGYÖS 2002).

A Miskolci Egyetem Alkalmazott Kémiai Kutatóintézete által végzett mérések és kísérletek eredményei is alátámasztják az új elképzelést (TÓTH & SZABÓ 1988a, b, 1989). A Hopkinson-berendezéssel közölt mechanikai hatás eredményeként a szén felaprózódott. Véleményem szerint ebben szerepet játszhatott az is, hogy a hidrogénhíddal kötött állapotban a metán kisebb térfogatú – azonos hőmérsékleten és nyomáson –, mint a kötöttségből felszabaduló metán. Ily módon a hirtelen felszabaduló metán a térfogat-növekedés miatt szétrepeszti a szenet. Ugyanez lehet az oka annak, hogy a bányaművelés során mechanikai hatásra a metán hirtelen szabadul fel, és gázkiterés jön létre. A mecseki szénen végzett fajlagos felület meghatározások eredményeiből az látszott, hogy a metán a nitrogénnél nagyobb térigénye ellenére nagyobb mértékben kötődik meg a szénben. Ennek oka



1. ábra. A hidrogénhid és a benzol elektronszerkezete: a, két vízmolekula összekapcsolódása hidrogénhíddal; b, a metán kötődése hidrogénhíddal az aromás szerkezetekhez; c, π -elektronok a benzolmolekulában

Figure 1. The hydrogen bond and the electron structure of benzene: a, connecting of two water molecules with hydrogen bond; b, the linkage of methane to aromatic structures with hydrogen bond; c, π -electrons in the benzene molecule

szerintem az, hogy a metán – mivel hidrogént tartalmaz – képes hidrogénhíd révén a szénhez kötődni, a nitrogénnek erre nincs lehetősége, és csak fizikai adszorpcióval tud a szénhez kötődni.

A mecseki szénhez kötött metán lecsapolását – úgy vélem – művi mechanikai hatás alkalmazásával célszerű elérni. A szénhidrogén-kutatásban használják a fúrásban alkalmazott szeizmikát (VSP), amelynek lényege a fúrásban megfelelő eszközzel létrehozott rezgéshullámok visszaverődésének észlelése. Ehhez hasonló vagy vele azonos eszköz a szénrétegbe mélyített, irányított (ferde) fúrásban alkalmas

lehet. A felvetett modell kutatásához szükségesnek tartom annak mérését, hogy mely frekvenciatartomány eredményezi a legnagyobb mennyiségű metán felszabadulását.

Köszönetnyilvánítás

Köszönettel tartozom VERBŐCI Józsefnek, aki értékes információkat és ösztönzést adott cikkem megírásához, valamint dr. FODOR Bélának, aki cikkemet átnézte, és javításokat javasolt.

Irodalom – References

- AYERS, W. B. 2003: Application of Coalbed Gas Systems in Exploration and development. – *AAPG Search and Discovery Article, AAPG Annual Meeting, Salt Lake City, Utah* (abstract). https://www.searchanddiscovery.com/pdfz/abstracts/pdf/2003/annual/short/ndx_79837.PDF.html
- BADICS B., UHRIN A., VETŐ I., BARTHA A. & SAJGÓ CS. 2011: Medence-központi földgáz-előfordulás elemzése a Makói-árokban. – *Földtani Közöny* **141/1**, 445–468.
- CSÖRGE T. 2002: Metánkutatás a mecseki szénmedencében. – In: *Coalbed Methane Resource Potential in Hungary*, 15–21.
- ERDEY-GRÚZ, T. 1963: *A fizikai kémia alapjai*. – Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 743 p.
- ERDEY-GRÚZ T. (szerk.) 1964: *Természettudományi Lexikon*. – Akadémiai Kiadó, Budapest.
- FEJÉR L. & GYÖNGYÖS ZS. 1978: A mecseki alsó liász kőszenek gázfelvevő és gázleadó képessége. – *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **111/8**, 550–557.
- FODOR B. 2002: Egy lehetséges technikai megoldás alacsony permeabilitású széntelepekből történő metántermelésre. – In: *Coalbed Methane Resource Potential in Hungary*, 22–25.
- FODOR, B. 2006: Magyarország szénhez kötött metánvagyonja. – *Földtani Közöny* **136/4**, 573–590.
- GYÖNGYÖS ZS. 1991: A mecseki széntelepek elektronmikroszkópos morfológiai vizsgálata a gázkitörésveszélyes szénszerkezet megállapítására. – *Bányászati és Kohászati Lapok Bányászat* **123/7–8**, 436–439.
- KONCZ I. 2010: Nem-hagyományos földgáz-előfordulások kialakulásának feltételei heterogén felépítésű tömött homokkőösszletekben. – *Bányászati és Kohászati Lapok, Kőolaj és Földgáz* **143/5**, 6–19.
- LAKATOS I. & SZABÓ J. 2008: A nem konvencionális szénhidrogének jelentősége a XXI. században. – *Bányászati és Kohászati Lapok – Kőolaj és Földgáz* **141/2**, 1–19.
- MAVOR, M. & NELSON, C. R. 1977: Coalbed Reservoir Gas-in-Place analysis. – *American Association of Petroleum Geologists Catalog No. 196, and Gas Technology Institute as GRI-97/0263*.
- MCGUIRE, M. J. 1994: Development of Coalbed Methane in the United States. – *AAPG Search and Discovery Article, AAPG Annual Convention, Denver, Colorado*, (abstract). <https://www.searchanddiscovery.com/abstracts/html/1994/annual/abstracts/0211b.htm>
- NYERS J. 2002: A gázkitörések megelőzése során szerzett gyakorlati tapasztalatok. – In: *Coalbed Methane Resource Potential in Hungary*, 34–37.
- SCOTT, A. R. 2004: Historical perspective and future opportunities of coalbed methane. – *AAPG Hedberg Research Conference, September 12–16, 2004, Vancouver, Canada*. https://www.searchanddiscovery.com/documents/abstracts/2004hedberg_vancouver/extended/scott/scott.htm
- TÓTH J. 2002: Metántermelés lehetősége kis áteresztőképességű mecseki széntelepekből. – In: *Coalbed Methane Resource Potential in Hungary*, 50–51
- TÓTH J. & SZABÓ J. 1988: A mecseki kőszenek spontán gázleadó képességének változása hő- és mechanikai hatásokra (II. rész). – *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **121/6**, 401–405.
- TÓTH J. & SZABÓ J. 1989: A mecseki kőszenek spontán gázleadó képességének változása hő- és mechanikai hatásokra (III. rész). – *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **122/5**, 306–310.
- VIDA Z. & GYÖNGYÖS ZS. 1990: Bányabeli kísérlet előzetes gázlecsapolásra. – *Bányászati és Kohászati Lapok, Bányászat* **123/7–8**, 453–456.

Kézirat beérkezett: 2021. 09. 03.