

УДК 622.831:537.86

Э.П. Фельдман<sup>1</sup>, Н.А. Калугина<sup>1</sup>, О.Н. Малинникова<sup>2</sup>

## ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА В УГЛЕ И ГАЗОНОСНОСТЬ УГОЛЬНОГО МАССИВА

<sup>1</sup>Институт физики горных процессов НАН Украины

<sup>2</sup>Институт проблем комплексного освоения недр РАН

*Указаны факторы, определяющие количество метана в угле: давление газа в фильтрационном объеме угольного вещества, распределение по фазовым состояниям. Даны оценки количества метана, находящегося в свободном состоянии, входящего в угольный материал по типу твердого раствора, адсорбированного на внутренней поверхности угля в зависимости от пористости угля, растворимости и давления метана.*

**Ключевые слова:** метан, уголь, пористость, растворимость, фазовые состояния

Угольные пласты и угольно-породные массивы содержат метан и его гомологи в количествах, позволяющих рассматривать эти газы в качестве альтернативных или, по меньшей мере, сопутствующих энергоносителей. Извлечение метана из угля дает возможность не только получить заметную добавку к общему энергетическому балансу страны, но и в определенной мере минимизировать опасность добычных работ в угольных шахтах.

Конкретные технологические решения указанных проблем должны опираться на фундаментальные физические представления о фазовых состояниях метана в угле и их вкладе в газоносность угольно-породного массива. Чем же определяется количество метана в угольных пластах?

Прежде всего давлением этого газа в системе сообщающихся друг с другом и с внешней поверхностью трещин, пор, каналов, которые, взятые в совокупности, образуют фильтрационный объем. Давление газа  $P$ , заполняющего этот объем, связано с его плотностью  $\rho$  уравнением состояния

$$P = \rho T, \quad (1)$$

где  $T$  – абсолютная температура газа в энергетических единицах.

Давление газа может сильно отличаться от пласта к пласту даже для одной марки угля ввиду различий в условиях и скорости протекания процессов углефикации.

Надежно установленным фактом является корреляция между давлением метана в пласте и глубиной залегания последнего. Давление метана может

составлять заметную долю (до половины или даже больше) горного давления, т.е. может быть порядка 15 МПа на глубине около 1 км.

Другим существенным фактором, определяющим количество метана в угле, является распределение газа по фазовым состояниям. Прежде всего метан находится в виде свободного газа в трещиновато-поровом пространстве угля. Это пространство включает в себя и закрытые поры, т.е. те, которые не связаны транспортными каналами с внешней поверхностью.

Второе фазовое состояние метана обусловлено его вхождением в угольный материал по типу твердого раствора [1]. Наиболее близким аналогом является классический твердый раствор типа водорода в металле. Поэтому к метану в угле можно применять обычные представления статистической физики твердых растворов. Согласно этим представлениям, концентрация газа  $c$  в твердом растворе связана с давлением окружающего газа (т.е. того, который находится в фильтрационном объеме), через изотерму растворимости. В актуальном предельном случае идеального газа и слабого твердого раствора эта связь линейна (закон Генри):

$$c = \nu P. \quad (2)$$

Коэффициент пропорциональности  $\nu$ , называемый растворимостью, критическим образом зависит от температуры. В случае метана в угле [2]:

$$\nu = \frac{1}{\Omega} \left( \frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left( \frac{T_r}{T} \right)^{3/2} \exp\left( \frac{|\psi|}{T} \right), \quad (3)$$

где  $T$  – абсолютная температура в энергетических единицах;  $\Omega$  – объем, приходящийся на одно место в угольном каркасе, доступное для молекулы метана;  $\psi < 0$  – энергия связи молекулы метана с угольным веществом;  $T_r$  – величина размерности температуры, связанная с энергией вращения молекулы метана,  $T_r \sim 90$  К;  $m$  – масса молекулы метана.

Третье фазовое состояние метана в угле – это газ, адсорбированный на внутренних поверхностях угольного вещества, т.е. на поверхности фильтрационного объема. Хотя эта поверхность весьма велика (порядка десятка квадратных метров на 1 г угля), но, как показывают предварительные расчеты, количество адсорбированного на ней метана в десятки – сотни раз меньше количества абсорбированного метана. Третье состояние хорошо описано многими авторами [3].

Итак, суммарное количество метана  $Q$  в расчете на 1 т (в принятых на практике единицах), т.е. в объеме газа, приведенном к нормальным условиям:

$$Q = \frac{P}{P_a n_c} (\gamma + \nu), \quad (4)$$

где  $\gamma$  – пористость угля,  $P_a$  – атмосферное давление,  $P$  – давление газа,  $n_c$  – плотность угля. Пористость  $\gamma$  меняется в пределах не более 20–30% и не зависит от температуры. Поэтому количество метана в поровом пространстве легко

подсчитывается. Так, если  $P = 10$  МПа, т.е. 100 атм, то при  $\gamma \approx 0,2$   $Q \approx 16$  м<sup>3</sup>/т, т.е. примерно 1,3% по массе.

Когда мы приводим численное значение пористости 20–30%, то имеем в виду полную пористость, включающую в себя как открытую (фильтрационный объем), так и закрытую пористость. Эта последняя формируется пора-ми, не сообщающимися с фильтрационным объемом, но именно она в не-сколько раз превышает открытую пористость [4].

Для вычисления (или хотя бы оценки) количества абсорбированного метана необходимо иметь сведения о его растворимости в угле. Экспериментальное определение этой величины весьма затруднительно. Для теоретического вычис-ления растворимости, скажем, по формуле (2), требуется знать энергию связи  $\psi$ .

Согласно калориметрическим данным [5] энергия связи, отождествляемая с энтальпией десорбции метана, колеблется в пределах 8–35 кДж/моль, т.е. в среднем 0,2 эВ на молекулу. Если же использовать это значение для оценки растворимости по формуле (3), то при комнатной температуре  $\nu \sim 10^{-2}$ –1. Это согласно (4) означает, что абсорбированного метана в угле меньше, чем метана в свободном состоянии, т.е. первый не играет главной роли в общем газозольном балансе.

В действительности, однако, последнее утверждение не всегда правильно. Во-первых, не исключено, что метан может находиться в интеркалирован-ном состоянии в ароматике угля. В таком случае энергия связи может силь-но возрасти, а вместе с ней и содержание абсорбированного метана. Теоре-тическое нахождение энергии связи в интеркалированном состоянии требует решения достаточно трудоемкой квантовомеханической задачи, к тому же с привлечением модельных соображений.

Во-вторых, как уже было указано, растворимость чрезвычайно чувстви-тельна к изменению температуры. Так, согласно формуле (3) при охлажде-нии угля несколько ниже нуля по Цельсию растворимость метана возрастает до  $\nu = 6$ , а при глубоком охлаждении – на несколько порядков. Конечно, применимость формулы (2) ограничена, но все же можно заключить, что глубокое охлаждение угля позволяет в десятки раз повысить сорбционную газоносность ископаемого угля.

Если считать связь молекулы метана с углем чисто ван-дер-ваальсовой, то трудно ожидать, чтобы  $|\psi|$  превзошла 0,1 эВ на молекулу. Поэтому следу-ет заключить, что речь идет о другом типе взаимодействия – промежуточ-ном между ван-дер-ваальсовым и диполь-дипольным.

Экспериментальные данные величин сорбции (см<sup>3</sup>/г) в зависимости от давления (атм) и температуры [6], показывают, что при давлениях газа более 15 атм сорбция следует закону Генри (1) и что сумма  $(\gamma + \nu)$  пористости и растворимости по порядку близка к единице. Температурная зависимость этой суммы на интервале 0–30°C такова, что, по-видимому, основную роль в газоносности играет растворенный метан. Дело в том, что изменение абсо-лютной температуры на 10%, согласно таблице из [6], влечет за собой изме-

нение  $\gamma + \nu$ , т.е. общей газоносности, на 40–50%. Но поскольку пористость  $\gamma$  не зависит от температуры, то следует признать, что столь большое изменение определяется температурной зависимостью  $\nu(T)$  согласно (3).

Сверх того, используя данные таблицы, можно оценить энергию связи  $\psi$ . Она оказывается порядка десятой доли электрон-вольта.

Пористость, растворимость и давление метана в угле могут быть определены экспериментально как путем измерения временной зависимости давления метана в замкнутом сосуде, частично заполненном углем, так и путем непосредственного измерения плотности потока метана из отбитого угля. Особое значение для оценки растворимости имеет температурная зависимость указанных выше измеряемых величин.

Выдвигаются предположения [7], что метан способен образовываться в результате химических реакций непосредственно из угля. А это может сильно повлиять на соотношения между связанным и свободным метаном.

Наши результаты показывают, что газоносность угля, в особенности при пониженных температурах, достаточно велика в плане перспективности добычи метана из угольных пластов в качестве добавочного энергоресурса.

1. *Алексеев А.Д.* Свойство органического вещества угля образовывать с газами метастабильные однофазные системы по типу твердых растворов / А.Д. Алексеев, А.Т. Айруни, Ю.Ф. Васючков и др. – Открытие, диплом №9; заявка №А-016 от 30.06.94. – М., 10.11.94., рег. №16.
2. *Ландау Л.Д.* Статистическая физика. Ч. 1. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1986. – 583 с.
3. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 407 с.
4. *Алексеев А.Д.* Радиофизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – М.: Недра, 1992. – 184 с.
5. *Ковалева И.Б.* Энергия связи метана с углем в угольных пластах / И.Б. Ковалева. – Автореф. дис. ... канд. техн. наук. – М., 1979.
6. *Скочинский А.А.* Метан в угольных пластах / А.А. Скочинский, В.В. Ходот и др. – М.: Углетехиздат, 1958. – 256 с.
7. *Мюллер Р.Л.* К вопросу о возможной роли химических процессов при внезапных выбросах угля и газа / Р.Л. Мюллер // Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа. Доклады на Всесоюзном семинаре по теории внезапных выбросов угля и газа. – М., 1986.

Е.П. Фельдман, Н.О. Калугіна, О.М. Маліннікова

## ФАЗОВІ СТАНИ МЕТАНУ У ВУГІЛЛІ І ГАЗОНОСНІСТЬ ВУГІЛЬНОГО МАСИВУ

*Вказано чинники, що визначають кількість метану у вугіллі: тиск газу в фільтраційному об'ємі вугільної речовини, розподіл по фазових станах. Надано оцінки кількості метану в вугіллі.*

*кості метану, що знаходиться у вільному стані, входить у вугільний матеріал за типом твердого розчину, адсорбованого на внутрішній поверхні вугілля залежно від пористості вугілля, розчинності і тиску метану.*

**Ключові слова:** метан, вугілля, пористість, розчинність, фазові стани

E.P. Feldman, N.A. Kalugina, O.N. Malinnikova

**PHASE STATES OF METHANE IN COAL AND GAS CONTENT  
OF COAL MASSIF**

*We point out the factors determine the methane amount in coal, namely gas pressure in the filtration volume in the coal substance and its distribution among phase states. We give estimates for the amount coal blocks and in adsorbed state on the internal surface of coal depending on coal porosity, methane solubility and pressure.*

**Keywords:** methane, coal, porosity, solubility, phase states

*Статья поступила в редакцию 29 апреля 2010 года*