

УДК 533.6.011: 533.583.2

В.А. Васильковский¹, С.П. Минеев²

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ И МЕХАНИЗМЫ ДВИЖЕНИЯ МЕТАНА В БЛОКАХ УГЛЯ

¹ Институт физики горных процессов НАН Украины,
49005, г. Днепр, ул. Симферопольская, 2-а.

² Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины,
49005, г. Днепр ул. Симферопольская, 2-а.

Цель исследований состоит в получении информации о распределении и механизмах движения метана в блоках угля. Экспериментальной базой для этого служили полученные нами данные о кинетике десорбции метана из 9 образцов угля различного уровня метаморфизации. Методика экспериментов включала насыщение угля, измельченного до фракции 0,2-0,25 мм, метаном при температуре 300К в камере высокого давления (4,5 МПа) в течение 10 суток. Измерения последующей десорбции производили в сосуд известного объёма. Регистрация и визуальное наблюдение кинетики заполнения сосуда происходило в режиме реального времени с интервалом 0,65 с.

Для обработки экспериментальных данных применен новый метод анализа, основанный на представлении о характерном времени десорбции. Получена информация о величине коэффициента эффективной диффузии $D_{эфф}$ и характере его изменения в ходе десорбции. Обнаружено, что изменение величины $D_{эфф}$ при десорбции происходит в пределах от $10^{-9} - 10^{-11}$ м²/с (антрацит) до $10^{-11} - 10^{-14}$ м²/с (длиннопламенный уголь). Изменение параметра $D_{эфф}$ на 2-3 порядка при эмиссии газа указывает на сложную структуру блоков угля. Дальнейший анализ проводился в рамках блочной модели строения угля, в которой блоки представляют собой слабоупорядоченные элементы угольного вещества с низкой проницаемостью, а наличие в них метана приводит к образованиям в виде углеметанового раствора. Выявлено, что уменьшение содержания летучих веществ в угле сопровождается ростом упорядоченности структуры его блоков и их проницаемости. Анализ характера распределения метана в блоках проводили в предположении, что верхний предел для коэффициента твердотельной диффузии не превышает величины 10^{-12} м²/с. Получены данные о процентном содержании метана в растворе и адсорбированном состоянии в мезопорах.

Ключевые слова: метан, уголь, блоки угля, метаморфизация, коэффициент эффективной диффузии, твердотельная и фольмеровская диффузия.

Введение

Сценарий движения метана и методы стимуляции его эмиссии из угля зависят не только от механических свойств угля в пласте, но и параметров газовой подсистемы, фазового состояния метана, его распределения в веществе угля. Поэтому определение фазовых состояний метана, его объёма и характера распределения в веществе угля остается актуальной задачей и в наше время.

Результаты многолетних исследований системы уголь-метан позволяют предположить, что в общем случае имеет смысл говорить о трех фазовых состояниях метана: в виде свободного газа в порах и трещинах; в виде молекул адсорбированных в этих порах и трещинах и в виде абсорбированных молекул в блоках угля.

Объём свободного метана в нагруженном угольном пласте, по-видимому, невелик и зависит от термобарических условий залегания пласта, а также наличия в угле пустот, сравнимых по размеру с длиной свободного пробега метана. Когда речь идёт об отбитом угле, в нём возможно образование «наведённой» пустотности за счёт образования и роста микротрещин. Это приводит к росту содержания свободного метана, а увеличение открытой поверхности угля – к росту объёма адсорбированного метана.

История изучения системы уголь-метан показывает, что многие опытные данные удается объяснить, если предположить, что в структурном отношении каменный уголь представляет собой совокупность мельчайших образований – блоков, свободный объём между которыми составляет объём открытых пор и трещин. Указанные поры сообщаются с внешней поверхностью угля и служат путями эвакуации газа после его диффузии из блоков. Также как и при отделении угля от насыщенного газом пласта, в лабораторных опытах почти весь свободный и адсорбированный в открытых порах и трещинах метан теряется ещё при вскрытии контейнера с углем. Поэтому, изучая кинетику десорбции, мы всегда начинаем её наблюдение на стадии, когда выделение газа происходит из блоков угля. В последующем эффект фильтрации открытыми порами «регулирует» скорость выхода газа за счет опорного давления вблизи блоков. Наличие двух взаимосвязанных механизмов транспорта газа приводит к тому, что зависимость дебита метана от размера гранул в одинаковых по массе образцах угля не подчиняется квадратичному закону.

В формулировке названия статьи заключено признание сложной структуры блоков угля. В описании метана содержащегося в блоках ископаемых углей выделяются две основные модели. Согласно одной из них, насыщенность угля газом обеспечивается развитой сетью микропор [1]. В другой модели основным резервуаром метана являются закрытые поры и включения метастабильных однофазных образований по типу твердого раствора [2]. Принимается, что движение газа из закрытых пор через тело блока может происходить только путем твердотельной диффузии, поскольку другие ка-

налы транспорта, согласно модели, отсутствуют. Однако последние исследования [3], в которых изучалась зависимость дебита метана от размера гранул угля, дают основания считать, что это не так. Обнаружено, что даже мелкие частицы угля содержат поры различного размера. И чем выше степень измельчения, тем масштаб пор в блоках меньше. Если оставаться на позициях блоковой модели, то блоком следует считать мелкую частицу угля, сечение пор в которой меньше длины свободного пробега молекул газа. Соответственно, транспорт газа в таких порах происходит путем диффузии.

До последнего времени предполагалось, что размер блоков оценить невозможно. Но уже сейчас, исходя из опытных данных, приведённых в упомянутой выше работе, частицы угля фракции 0,2 – 0,25 мм можно считать близкими к размеру блоков. Это обстоятельство следует учитывать, если ставится цель оценить в угле эффективный коэффициент диффузии с минимальной примесью фильтрационных эффектов. В предлагаемом выше определении блоков коэффициент диффузии должен находиться в диапазонах от $10^{-5} - 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$ (кнудсеновская диффузия) до $10^{-12} - 10^{-16} \text{ м}^2/\text{с}$ (движение в молекулярных порах через тело угольного вещества).

Таким образом, информация о размерах пустот (пор) в блоках и количестве метана, в которых он локализован, может быть получена из данных о величине коэффициента транспортной диффузии. По объективным причинам библиография подобных исследований очень скудна. Первая причина – это отсутствие сведений о длине пути диффузии (неизвестны размеры блоков), и вторая – трудности сравнительного анализа данных полученных без учета зависимости коэффициента диффузии от фазы десорбционного процесса [4].

1. Метод анализа кинетики десорбции и выбор интерполяционной функции

Рассмотрим объемный метод регистрации десорбции газа из твердого тела (ТТ). В этом случае газ из твердого тела поступает в накопительный сосуд (НС) известного объема, в результате чего концентрация $n(t)$ газа в сосуде растет до равновесного значения n_0 . Согласно теории нестационарной диффузии в завершающей фазе (при больших t) должна наблюдаться экспоненциальная зависимость концентрации газа в накопительном сосуде от времени t : $n(t) = n_0(1 - \exp(-t/\tau))$

В терминах количества молекул газа в сосуде $N_{НС}(t)$ и образце $N_{ТТ}(t)$ получаем удобные для анализа выражения:

$$N_{НС}(t) = N_0(1 - \exp(-t/\tau)) \quad (1)$$

$$N_{ТТ}(t) = N_0 - N_{НС}(t) = N_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

Тогда для потока газа получаем

$$dN_{nc}(t)/dt = \frac{1}{\tau} N_0 \exp(-t/\tau) \quad (3)$$

В этих выражениях N_0 – количество газа в ТТ радиуса R до начала десорбции. Логическим следствием уравнений (2) и (3) является следующая формула

$$N_{TT}(t) / \frac{dN_{nc}(t)}{dt} = \tau = \frac{R^2}{D}, \quad (4)$$

где τ – характерное время релаксации системы твердое тело – газ при диффузии, а D – коэффициент диффузии.

В случае, когда десорбция происходит из пористого тела, такого как ископаемый уголь, реализуется иной – диффузионно-фильтрационный – механизм истечения газа. Поэтому логично ввести новые обозначения: характерное время десорбции – τ^{dec} и эффективный коэффициент диффузии – $D_{эфф}$.

В качестве базового параметра при анализе результатов эксперимента удобно использовать характерное время десорбции. Преимущество такого подхода обусловлено несколькими причинами. Одна – это высокая чувствительность характерного времени к размеру гранул угля. Вторая, не менее важная, связана с тем, что величина τ^{dec} не зависит от количества угля в образцах и объёма накопительного сосуда. И третья – это удобство компьютерного расчёта параметра τ^{dec} , который входит в формулу для интерполяционной функции, описывающей ход изменения дискретных экспериментальных данных.

Для характеристики количества газа будем использовать далее термин «объём» газа – в накопительном сосуде или в образце угля. Поэтому, в соответствии с (4), параметр $\tau^{dec}(t) = Q_{yc}(t) / [dQ_{nc}(t)/dt]$ – это время истечения всего метана $Q_{yc}(t)$, который в данный момент времени t содержится в угле, в предположении, что поток десорбируемого газа dQ_{nc}/dt останется таким же, как и в момент времени t , а другие источники (или поглотители) газа отсутствуют. В частном случае экспоненциального процесса $\tau^{dec} = const$. Величины параметров τ^{dec} в общем и частом случае неодинаковы по определению.

При анализе экспериментальных данных о десорбции (или сорбции) метана из каменных углей всегда возникают трудности в выборе вида интерполяционной функции, описывающей процесс выхода газа. Самый грубый анализ показывает, что ход десорбции нельзя описать одной экспоненциальной функцией. Для обеспечения удовлетворительного приближения к опытным данным, необходимо использовать сумму большого числа таких функций, что усложняет компьютерный расчет численных значений параметров. Нами обнаружено, что меньшее среднеквадратичное отклонение от эксперимента обеспечивает сумма «обратно-корневой» и экспоненциальной зависимостей:

$$Q_{nc}(t) = a \left(1 - (1 + bt)^{-0,5} \right) + c \left(1 - \exp(-t/d) \right), \quad (5)$$

где a и c – максимальные значения составляющих функции, b и d – нормирующий множитель и характерное время экспоненциального процесса, соответственно. Первый член в (5) обеспечивает удовлетворительное описание начальной фазы десорбции, а второй – заключительной фазы.

На рис. 1 показан фрагмент начального участка выхода метана, который иллюстрирует возможность описания хода десорбции функцией вида (5).

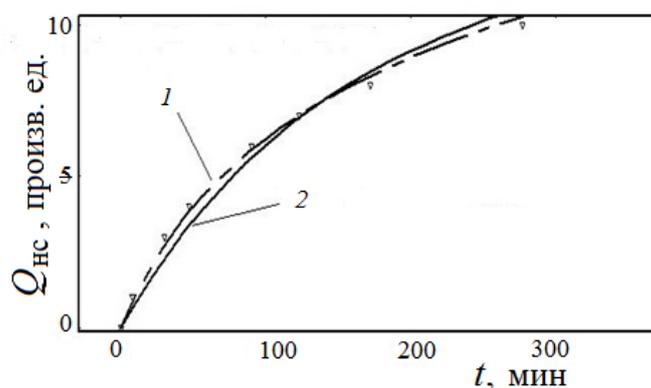


Рис. 1. Сравнение результатов интерполяции экспериментальных данных (Δ): 1 – использована функция вида (7), 2 – $y = a(1 - \exp(-t/b)) + c(1 - \exp(-t/d))$

Как показывает опыт, кинетика выделения газа из угля при десорбции имеет широкий диапазон констант времени (характерных времён τ^{dec}) – от нескольких минут до суток в зависимости от стадии десорбции, уровня метаморфизации, температуры и других факторов, в частности, от энергетики диффузионного процесса в угольном веществе. В блоках ископаемых углей имеет место дисперсия длины диффузионного пути. Эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$ газовых молекул также следует принимать как его усредненное значение по объёму блока угля. Это обусловлено сложной надмолекулярной структурой угольного вещества, иерархией вида и размера пустот, формирующих поровое пространство.

Зависимость характерного времени десорбции от $D_{эфф}$ и энергии активации ε диффузионного процесса описывается выражениями, следующими из теории диффузии в твердых телах [5]

$$\tau^{dec}(t) = R^2/D_{эфф}(t) \quad (6)$$

$$D_{эфф}(t) = D_0 \exp(-\varepsilon/k_B T), \quad (7)$$

где параметры D_0 , k_B и T в уравнении Аррениуса – соответственно предэкспоненциальный множитель, постоянная Больцмана и температура; R – радиус куска твердого тела.

Если из эксперимента известна зависимость параметра τ^{dec} от времени десорбции, то с помощью выражения (6), можно оценить эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$ на любой стадии эмиссии газа из образца угля. Подобная информация позволяет оценить характер распределения метана в блоках угля.

2. Экспериментальная часть

Исследования кинетики выхода метана из каменных углей проводили методом десорбции в вакуумированный накопительный сосуд известного объема V . Точность метода определяется точностью измерения объема сосуда, его термостатирования и измерения давления газа $P(t)$, собранного в сосуде. Этот метод свободен от влияния влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. Схема экспериментальной установки ранее описана в работе [6]. В ходе десорбции изменение давления газа P в сосуде объемом V каждую секунду регистрирует датчик давления, и соответствующий сигнал поступает в блок памяти компьютера. Информация о ходе изменения давления газа в накопительном сосуде далее используется для компьютерной оптимизации параметров интерполяционной функции имеющей наименьшее среднеквадратичное отклонение от экспериментальных точек. Для интерполяции использовали функцию вида (5).

В качестве образцов для исследований отобран уголь девяти пластов различной степени метаморфизации. Ниже в табл. 1 приведены краткая характеристика углей и содержание летучих веществ V^{laf} в каждом образце.

Таблица 1

Угольный пласт и степень метаморфизации углей

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пласт и марка угля	l_2^H , А	h_8 , Т	k_5^1 , Т	d_4 , К	k_5 , Ж (перемятый)	h_6^1 , Ж	m_3 , Ж	m_3 , Д	l_1 , Д
V^{laf} , %	5	12	14	29,5	30	31	35	42	44

Чтобы исключить дополнительный варьируемый параметр – влажность угля, для опытов использовали предварительно высушенные образцы массой 20 г фракции 0,2 – 0,25 мм. Качество высушивания контролировали анализом формы линии спектра ЯМР Н¹. Объем газа в НС при температуре измерения (293 К) и нормальном давлении P_n определяли по формуле $Q_{нс}(t) = P(t)V = P_n$.

В процессе подготовки и проведения экспериментов выполняли условия:

а) насыщение всех образцов метаном производили при одинаковом давлении газа – 4,5 МПа;

б) регистрация десорбции прекращали после того, как изменение давления газа в накопительном сосуде было меньше 200 Па за сутки.

В качестве примера на рис. 2а показан ход заполнения накопительного сосуда газом при истечении метана из контейнера с образцом угля № 4. Поскольку оригинальная кривая состоит из более чем $5 \cdot 10^4$ точек, на рисунке отображен график интерполяционной функции (5), имеющей минимальное отклонение от эксперимента. Компьютерная оптимизация параметров a , b , c и d в этом конкретном случае дает их численные значения: $a=0,66$; $b=0,109$; $c=0,34$; $d=330$ при максимальном отклонении по ординате 0,05.

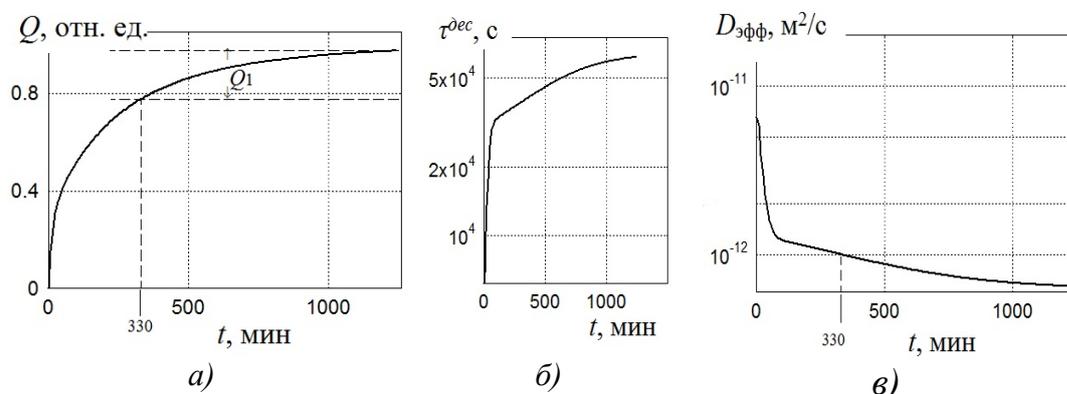


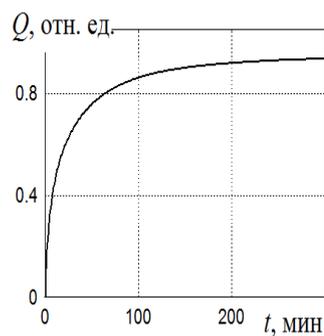
Рис. 2. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) характерного времени τ^{dec} ; в) параметра диффузии $D_{эфф}$. Образец № 4

На базе цифровых значений функции $Q_{nc}(t)$ были получены цифровые данные функций $dQ_{nc}(t)/dt$ и $\tau^{dec}(t) = Q_{yc}(t) / [dQ_{nc}(t)/dt]$. Графический вид последней представлен на рис. 2б.

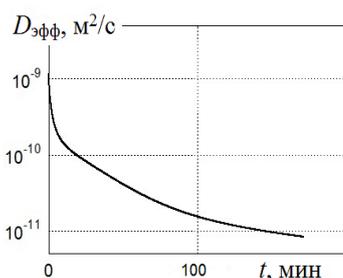
Данные о $\tau^{dec}(t)$ были использованы для оценки величины $D_{эфф}$. На рис.2в видно, что зависимость $D_{эфф}(t)$ позволяет каждому моменту времени десорбционного процесса соотнести эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$ определенной величины. Так, когда время регистрации десорбции превышает 330 мин, параметр $D_{эфф}$ становится меньше 10^{-12} м²/с. Источником метана в этом случае, должны быть молекулярные поры и ультрамикropоры. Как видно из рис. 2а, доля такого метана в веществе угольных блоков образца №4 составляет $\approx 20\%$. На более раннем участке десорбции основным источником выделения метана являются более крупные транспортные каналы – субмикropоры и мезопоры.

Аналогичные измерения и анализ были проведены для других углей. Некоторые экспериментальные данные и результаты соответствующих расчетов показаны на рис. 3 – 8.

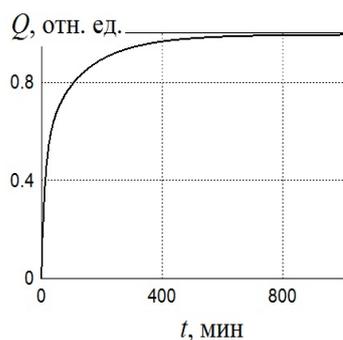
Результаты оценки распределения метана в ископаемых углях сведены в таблицу 2



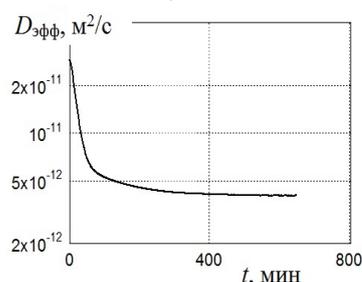
а)



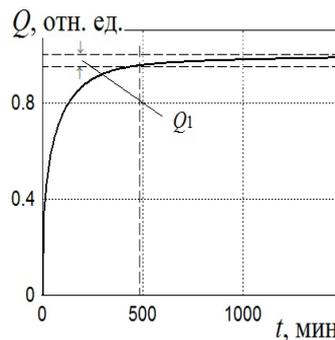
б)



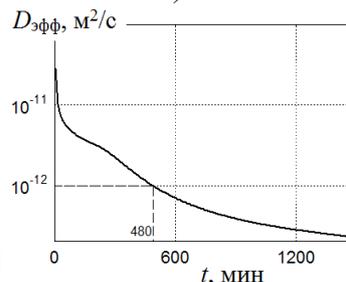
а)



б)



а)



б)

Рис. 3. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 1

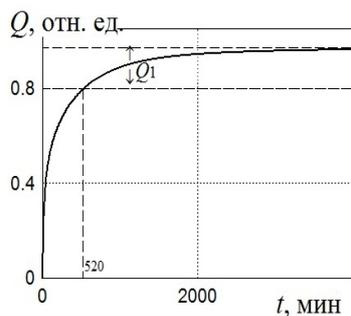
Рис. 4. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 3

Рис. 5. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 5

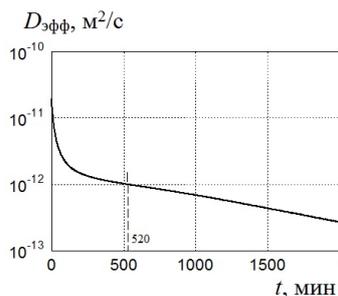
Таблица 2

Диапазон изменения параметра $D_{эфф}$ при десорбции и характер распределения метана в блоках ископаемых углей после расконсервации камеры насыщения

№ образца	Диапазон изменения величин $D_{эфф}$, м²/с	Содержание летучих веществ, %	Доля метана в молекулярных порах, %	Доля метана в субмикро- и мезо- порах, %
1	$10^{-9} - 10^{-11}$	5	0	100
2	$3 \cdot 10^{-11} - 2 \cdot 10^{-13}$	12	0	100
3	$3 \cdot 10^{-11} - 4 \cdot 10^{-12}$	14	0	100
4	$\cdot 10^{-12} - 7 \cdot 10^{-13}$	29,5	20	80
5	$3 \cdot 10^{-11} - 3 \cdot 10^{-13}$	30	5	95
6	$2 \cdot 10^{-11} - 2,5 \cdot 10^{-13}$	31	20	80
7	$4 \cdot 10^{-12} - 3 \cdot 10^{-13}$	35	40	60
8	$3 \cdot 10^{-12} - 2 \cdot 10^{-14}$	42	50	50
9	$5 \cdot 10^{-12} - 4,5 \cdot 10^{-14}$	44	50	50

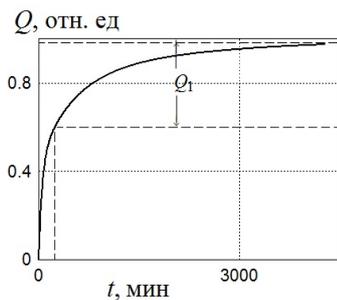


а)

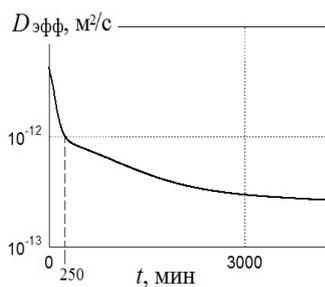


б)

Рис. 6. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 6

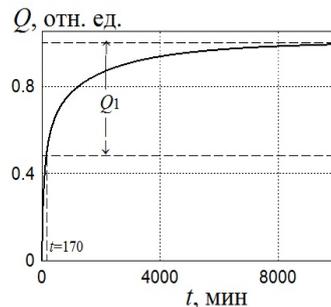


а)

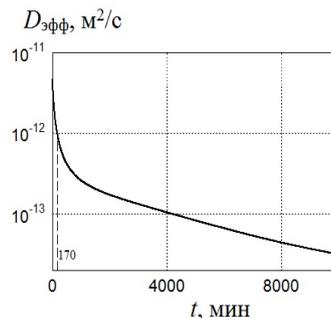


б)

Рис. 7. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 7



а)



б)

Рис. 8. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 9

3. Обсуждение экспериментальных результатов

Из таблицы 2 видно, что распределение метана в блоках коррелирует с уровнем метаморфизации угля: чем больше в нём летучих веществ, тем выше доля метана в молекулярных порах.

Так, если в угле марки «Д», практически весь метан (50%) сосредоточен в молекулярных порах, то, например, в антраците метан локализован в микропорах и мезопорах. В последнем случае эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$ находится в пределах $10^{-9} \div 10^{-11}$ м²/с. Это подтверждает предположение, согласно которому антрациты обладают свойствами молекулярных сит. Данные по образцу 5 несколько выпадают из общего характера обнаруженной корреляции. Это можно объяснить повышенным влиянием фильтрационного вклада в механизм истечения метана в угле из зоны геологического нарушения.

Результат проведенного краткого анализа дает нам право (по аналогии с известной блоковой моделью) рассматривать сами блоки как совокупность менее и более структурированных образований. Следуя Хиршу, можно предположить, что это – распределенные по объёму блока неоднородные по степени упорядочения элементы угольного вещества состоящие из пачек

ароматических слоев сшитых углеводородными звеньями. По мере метаморфизации и упорядочения в таких элементах их проницаемость возрастает. Это можно наблюдать по характеру изменения эффективного коэффициента диффузии при переходе от образцов угля марки Д к углям с более низким содержанием летучих веществ. Логично принять, что насыщенные метаном элементы угля с низким упорядочением ароматических слоев, образуют углеметановый раствор, транспорт метана в котором происходит в виде твердотельной диффузии по молекулярным порам. Поэтому десорбция метана из блоков угля №№ 8 и 9 наиболее продолжительная. В углях с более низким содержанием летучих веществ степень упорядочения и проницаемость вещества блоков больше, что приводит к сокращению продолжительности десорбции и соответствующему изменению среднего значения параметра $D_{эфф}$.

Если обратиться к рисункам, то можно заметить, что в процессе десорбции параметр $D_{эфф}$ уменьшается. Это связано с изменением основного источника выделения метана. А именно, по мере истощения угля приоритет основного источника переходит от элементов более упорядоченных к менее упорядоченным. По степени изменения параметра $D_{эфф}$ при десорбции из углей различной метаморфизации можно судить также о том насколько широк диапазон изменения проницаемости «угольного вещества» блоков, который реализуется в процессе десорбции. Согласно данным табл. 2, самый большой диапазон пор обнаружен в образцах №№ 2, 5, 6 и 9.

Обсуждая полученные результаты, мы намеренно не использовали термин – «коэффициент диффузии». Причина в том, что, как уже упоминалось, отсутствуют надежные данные о длине диффузионного пути в гранулах угля. Без такой информации расчет величины коэффициента невозможен. Размер гранул угля в этом случае не может быть «ориентиром», так как ранее [3] было показано, что даже в мелких гранулах (~0,2 мм) метан после диффузии из блоков далее поступает в более крупные фильтрационные каналы с выходом на поверхность угля. Так что использование термина «эффективная диффузия» оправдано, и связано с наличием примеси фильтрационных эффектов в транспорте метана после диффузии из блоков.

Особенностью фильтрации газа в углях является образование опорного давления вблизи блоков, которое «регулирует» скорость выхода газовых молекул из блоков. Таким образом, имеются два взаимосвязанных вида транспорта молекул газа: диффузия в блоках и фильтрация в открытых порах угля. Согласно блоковой модели, блоки по размеру значительно меньше, чем гранулы. Очевидно, что если характерное время диффузии τ^d не зависит от размера гранул, то время фильтрационного процесса τ^f , наоборот, является его функцией. Физика такого вида суперпозиции дает объяснение наблюдаемому экспериментально масштабному эффекту для дебита газа из угля [3]. В работе [7] показано, что характерное время десорбции является ли-

нейной комбинацией характерных времен фильтрации τ^f и диффузии τ^d и в аналитическом виде описывается выражением:

$$\tau^{\text{dec}}(t) = \tau^d(t) + \tau^f(t)(1 + U). \quad (8)$$

Здесь параметр $U(t)$ отражает соотношение количества газа в блоках и фильтрационных каналах угля. Физический смысл полученного выражения состоит в том, что время десорбции всего метана из угля представляет собой сумму времени, необходимого для полной диффузионной эмиссии его молекул из блоков и времени, которое занимает последующий транспорт этих молекул по фильтрационным каналам на поверхность гранулы (куска) угля.

Видно, что в материалах, где $\tau^f(1 + U) \ll \tau^d$, для гранул различного размера (R и r) соотношение (τ_R/τ_r) будет близко к единице. И, наоборот, для случая, когда $\tau^f(1 + U) \gg \tau^d$, будем наблюдать квадратичную зависимость

$$\lim_{\frac{\tau^d}{(1+U)\tau^f} \rightarrow 0} \tau_R^{\text{dec}} / \tau_r^{\text{dec}} = \tau_R^f / \tau_r^f = (R_1/R_2)^2$$

Сравнивая ход десорбции газа из гранул, отличающихся размером, например в 10 раз, мы можем получить времена десорбции, отличающиеся от 1 до 100 раз. На основании такого анализа делаются выводы о том, какой механизм десорбции преобладает в данном материале. Например, согласно эксперименту [6], в антраците - $(\tau_R/\tau_r) \approx 30$, а в углях марок Ж и Г - $(\tau_R/\tau_r) \approx 1 \div 3$. Следовательно, в последнем случае роль диффузионного механизма выхода газа значительно выше, чем в антраците.

С учетом изложенного выше, очевидно, что переход от параметра $D_{\text{эфф}}$ «эффективной диффузии» к параметру диффузии D (без примеси фильтрационных эффектов) представляет собой отдельную задачу. Её решение в виде физически обоснованной методики представлено в работе [8]. Здесь отметим только, что соответствующая корректировка приводит к увеличению коэффициента D по сравнению с эффективным коэффициентом $D_{\text{эфф}}$. Причем это увеличение зависит от величины τ^{dec} для конкретной марки угля. Так, для образца №9 это увеличение незначительно (2,5%), а для образца №1 составляет 50%, то есть рост от 10^{-11} м²/с до $2 \cdot 10^{-11}$ м²/с.

Таким образом, по мере метаморфизации угля растет упорядочение в блоках и их проницаемость. В результате сокращается время выхода метана при десорбции.

Возвращаясь к массопереносу в молекулярных порах, следует отметить, что он может иметь вид совместной твёрдотельной и фольмеровской диффузии. Область проявления этих видов движения газа в сорбирующих средах видна из общей формы записи выражения для коэффициента поверхностной диффузии:

$$D_{\phi} = D_0 \sqrt{T} \exp \left[\frac{E_{\text{адс}}}{k_{\text{В}} T} - \frac{\varepsilon}{k_{\text{В}} T} \right],$$

где $E_{\text{адс}}$ – теплота адсорбции (энергия дисперсионного взаимодействия молекул газа с сорбционными центрами на стенках пор). В этом выражении $\varepsilon < E_{\text{адс}}$, поэтому параметр D_{ϕ} , в отличие от диффузии твердотельной, уменьшается с повышением температуры. Согласно теории [9], чем выше $E_{\text{адс}}$, тем больше должна быть адсорбция и интенсивность сорбционного процесса.

В этой связи представляет интерес работа [10], в которой при низком давлении газовой среды ($\sim 0,1$ Мпа) изучалась кинетика внедрения инертных газов (гелия, неона, аргона) и метана в вещество блоков угля. Была обнаружена закономерность: чем тяжелее молекулы газа и сильнее их дисперсионное взаимодействие с углем, тем больше сорбция, интенсивнее и нагляднее диффузионный процесс. В случае если сорбция газа (например, гелия) очень мала, то и диффузионный поток настолько слаб, что его величина незначительно превышает ошибку метода измерения. Полученные результаты указывают, что внедрение газов в блоки на начальной стадии происходит в полном соответствии с особенностями «течения» газовых молекул при фольмеровской диффузии.

По мере заполнения адсорбционного слоя растет число молекул, для которых взаимодействие с сорбционным центром достаточно слабо, интенсивность фольмеровской диффузии уменьшается. Когда для группы молекул теплота адсорбции $E_{\text{адс}}$ становится сравнимой с энергией активации ε , их трансляция реализуется в виде твердотельной диффузии, значение которой постепенно возрастает. В случае обратного процесса – десорбции, градиент концентрации имеет противоположное направление, и эвакуация метана происходит посредством фольмеровской диффузии, и, более слабой, диффузии твердотельной.

Необходимо отметить, что твердотельная диффузия как альтернатива поверхностной диффузии не объясняет наблюдаемые особенности кинетики начальной стадии внедрения различных газов в углях. Основным аргументом сторонников использования представлений твердотельной диффузии флюидов является наблюдаемое в экспериментах увеличение интенсивности десорбции при нагреве угля. В терминах поверхностной диффузии это явление легко объяснимо. Действительно, нагрев угля сопровождается изменением фазового состояния метана в порах – часть молекул переходит из адсорбированного в свободное состояние с высокой концентрацией. В этом случае переход к новому равновесному состоянию будет происходить при более интенсивном диффузионном движении молекул метана.

Использование представлений о твердотельной диффузии флюидов может быть оправдано для сред, в которых газ не сорбируется. В случае ископаемых углей роль твердотельной диффузии становится определяющей

только на заключительных стадиях процессов сорбции или десорбции газа из блоков угля.

Заключение

Анализ кинетики десорбции метана из угля выявил, что в ходе эмиссии происходит непрерывное изменение коэффициента эффективной диффузии в широком диапазоне величин. Полученные результаты стали основой для заключения о том, что метаноемкость углей обеспечивается развитой сетью микропор в блоках угля. В указанной интерпретации блоковой модели угля блоки представляют собой слабо упорядоченные элементы угольного вещества с низкой проницаемостью, упорядочение и проницаемость которых растет по мере метаморфизации угля. Соответственно увеличивается и коэффициент эффективной диффузии при десорбции метана. Выполнена оценка относительного содержания метана в твердом растворе и макропорах блоков углей метаморфического ряда. Сравнение кинетики транспорта метана и инертных газов показывает, что в отличие от других веществ, которые не сорбируют газы, движение газовых молекул в углях реализуется в виде поверхностной диффузии в переходных порах и микропорах.

1. Коган Г.Л. Движение метана в ископаемых углях / Г.Л. Коган, В.Г. Крупеня // В кн. «Физико-химия газодинамических явлений в шахтах. – М., «Наука», 1972. – С. 84-94.
2. Alexeev A. D. Phase states of methane in fossil coals / A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko, E.V. Ulyanova // Solid State Communication. – 2004. –Vol. 130, N 10. – P. 669–673.
3. Васильковский В.А. Масштабный эффект в десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский, Д.А. Пономаренко // Сб. науч. тр. / УкрНИМИ НАН Украины. – Донецк, 2013. – Вып. 13 (ч. I), – С. 75-84.
4. Влияние температуры на диффузионные параметры системы уголь-газ / Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, А.В. Вишняков, Д.А. Пономаренко // Геотехнічна механіка: Міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. - Дніпропетровськ, 2012. – Вип. 98. – С. 49 – 56.
5. Алексеев А.Д. Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана из угольного пласта / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник [и др.] // Журнал технической физики. – 2007. – № 4. – С. 65-74.
6. Алексеев А.Д. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля/ А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина // Физико-технические проблемы горного производства: сб. научн. тр. / Ин-т физики горных процессов НАН Украины. – Донецк, 2005. – Вып. 8. – С. 9-21.
7. Алексеев А.Д. Фазовые состояния и кинетика десорбции метана из угля./ А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2006. – Вип. 67. – С. 32-38.
8. Васильковский В.А. Метод определения фильтрационной и диффузионной составляющих характерного времени десорбции метана из каменного угля / В.А.

- Васильковський // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю. – 2008. – № 1. – Донецьк: ДонНТУ, 2008. – С. 101-108.
9. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 591с.
10. Васильковський В.А. Сорбційний об'єм і пустотність каменних углей / В.А. Васильковський // Фізико-технічні проблеми горного виробництва: сб. науч. тр. / Ін-т фізики горних процесів НАН України. – Донецьк, 2013. – Вип. 16. – С. 18-32

В.А. Васильковський, С.П. Мінсєв

РОЗПОДІЛ І МЕХАНІЗМИ РУХУ МЕТАНУ В БЛОКАХ ВУГІЛЛЯ

Мета досліджень полягає в отриманні інформації про розподіл та механізми руху метану в блоках вугілля. Експериментальною базою для цього служили отримані нами дані про кінетику десорбції метану з 9 зразків вугілля різного рівня метаморфізації. Методика експериментів включала насичення вугілля, подрібненого до фракції 0,2-0,2 мм, метаном при температурі 300 К в камері високого тиску (4,5 МПа) протягом 10 діб. Вимірювання подальшої десорбції здійснювали в посудину відомого об'єму. Реєстрація та візуальне спостереження кінетики заповнення посудини відбувалося в режимі реального часу з інтервалом 0,65 с.

Для обробки експериментальних даних застосований новий метод аналізу, заснований на уявленні про характерний час десорбції. Отримано інформацію про величину коефіцієнта ефективної дифузії $D_{\text{ефф}}$ і характер його зміни в ході десорбції. Виявлено, що зміна величини $D_{\text{ефф}}$ при десорбції відбувається в межах 10^{-9} - 10^{-11} м²/с (антрацит) до 10^{-11} - 10^{-14} м²/с (довгополуменева вугілля). Зміна параметра $D_{\text{ефф}}$ на 2-3 порядки при емісії газу вказує на складну структуру блоків вугілля. Подальший аналіз проводився в рамках блокової моделі будови вугілля, в якій блоки уявляють собою слабо впорядковані елементи вугільної речовини з низькою проникністю, а наявність в них метану призводить до утворень у вигляді вуглеметанового розчину. Виявлено, що зменшення вмісту летких речовин у вугіллі супроводжується зростанням упорядкування структури його блоків і їх проникності. Аналіз характеру розподілу метану в блоках проводили в припущенні, що верхня межа для коефіцієнта твердотільної дифузії не перевищує величини 10^{-12} м²/с. Отримано дані про процентний вміст метану в розчині і адсорбованому в мезопорах.

Ключові слова: метан, вугілля, блоки вугілля, метаморфізація, коефіцієнт ефективної дифузії, твердотільна і фольмерівська дифузія.

V.A. Vasylykovskiy, S.P. Mineev

DISTRIBUTION AND MECHANISMS OF METHANE MOVEMENT IN COAL BLOCKS

The aim of the research is to obtain information on the distribution and mechanisms of methane movement in coal blocks. The experimental basis for this was the data obtained on the kinetics of methane desorption from 9 coal samples of different levels of metamorphism. The experimental procedure included methane saturation of coal crushed to a fraction of 0,2-0,2 mm at a temperature of 300 K in a high-pressure chamber (4,5 MPa) for 10 days. The measurements of the subsequent desorption were carried out in a vessel of known volume. Registration and visual observation of the kinetics of filling the vessel took place in real time with an interval of 0,65 s.

For interpreting experimental data, a new analysis method based on the characteristic desorption time is applied. Information on the value of the effective diffusion coefficient, D_{eff} , and on the character of its change during desorption was obtained. It is found that the change in the value of D_{eff} during desorption occurs within 10^{-9} - 10^{-11} m²/s (anthracite) to 10^{-11} - 10^{-14} m²/s (long-flame coal). The change in the parameter D_{eff} by 2-3 orders of magnitude with the emission of gas indicates a complex structure of coal blocks. Further analysis was carried out within the block model of the coal structure, in which blocks are weakly ordered elements of a coal substance with a low permeability. The presence of methane in them leads to formations in the form of a carbon methane solution. It was found that a decrease in the content of volatile substances in coal is accompanied by an increase in the ordering of the structure of its blocks and their permeability. Analysis of the nature of methane distribution in the blocks was carried out on the assumption that the upper limit for the coefficient of solid-state diffusion does not exceed 10-12 m²/s. Data were obtained on the percentage content of methane in solution and adsorbed in mesopores.

Keywords: methane, coal, coal blocks, metamorphism, effective diffusion coefficient, solid-state diffusion, diffusion along the surface of the pores.