

УДК 5622.831:537.86

В.О. Васильковський, О.В. Чеснокова

## МОДЕЛЮВАННЯ ДИФУЗІЇ МЕТАНУ В ВИКОПНОМУ ВУГІЛЛІ З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІМЕРНОГО ПОКРИТТЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ

Інститут фізики гірничих процесів НАН України,  
49600, м. Дніпро, вул. Сімферопольська, 2-а.

***Мета** досліджень полягає в отриманні і зіставленні експериментальної інформації про механізми транспорту метану в твердих вуглеводнях для розуміння природи зміни сорбційної кінетики в метаморфічному ряду вугілля.*

***Методика досліджень.** Експериментальною базою для дослідження служили отримані нами дані про кінетику десорбції метану з зразків активованого вугілля покритих полімерною плівкою і кам'яного вугілля низької метаморфизації марки «Д». Процес формування плівки на активному вугіллі контролювали по ширині спектра ядерного магнітного резонансу на протонах  $^1\text{H}$ . Методика експерименту включала підготовку зразків активного вугілля з полімерною плівкою на поверхні, а також подрібнення кам'яного вугілля до фракції 0,2-0,25 мм і насичення всіх зразків метаном при температурі 300 К в контейнері високого тиску (3 МПа) протягом 10 діб. При подальшій десорбції газ заповнював посудину відомого об'єму. Реєстрація та візуальне спостереження кінетики заповнення посудини відбувалося в режимі реального часу з інтервалом 0,65 с.*

***Результати дослідження.** Для обробки експериментальних результатів застосований метод аналізу, заснований на уявленні про характерний час десорбції. Отримано інформацію про значення величин коефіцієнта ефективної дифузії  $D_{\text{ef}}$  метану в полімерній плівці покриття і у кам'яному вугіллі. Виявлено, що в полімері величина  $D_{\text{ef}} \approx 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с, а в кам'яному вугіллі  $\approx 6 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Такі величини  $D_{\text{ef}}$  дають підставу вважати, що транспорт метану в полімерній плівці і блоках вугілля відбувається у вигляді твердотільної дифузії через аморфну речовину.*

***Наукова новизна.** Висловлено припущення, що з ростом метаморфизації проникність блоків і роль системи пор повинна зростати.*

***Практична значимість.** В рамках дифузійно-фільтраційної моделі для опису десорбції запропонований вид інтерполяційної функції. Дана фізична інтерпретація складових функцій і її параметрів. Показано, що в наближенні*

*«двохчасової» функції можна пояснити характер трансформації кінетичних параметрів при зміні розміру шматка вугілля.*

**Ключові слова:** емісія метану, коефіцієнт дифузії, вугілля, моделювання, полімер, проникність, блоки вугілля.

### Актуальність

Ефективне виконання дегазаційних заходів і прогноз загазованості неможливі без вивчення особливостей транспорту газу в вичопному вугіллі. Різна ступінь метаморфізації вугілля, неоднорідна пористість, тріщинуватість і вологість визначають широкий спектр параметрів, що впливають на кінетику руху газу, що ускладнює порівняльний аналіз експериментальних даних. У підсумку, як випливає з літератури [1-6], до сих пір не припиняється дискусія про механізми руху газу в вугіллі. І хоча вважається, що в пористих матеріалах, можливі процеси фільтрації і дифузії або їх суперпозиція [7-12], таке припущення розвивається, в основному, в теоретичних уявленнях без достатнього експериментального обґрунтування.

Прогрес в розумінні характеру руху метану пов'язаний з розвитком уявлень про блокову будову вичопного вугілля [7], згідно з якими вся маса вугілля розбита пов'язаними між собою тріщинами і макропорами на окремі структурні елементи - блоки. Тріщини і макропори утворюють фільтраційний об'єм, який пов'язаний із зовнішньою поверхнею вугілля. Згадані блоки також посічені, однак більш дрібними каналами – мікропорами, які, як вважають автори, є основним колектором метану у вугіллі. При десорбції, метан після емісії шляхом дифузії з мікропор блоків надходить в фільтраційні канали (тріщини і макропори) і далі виходить на поверхню вугілля.

Унікальність структури речовини блоків полягає не тільки в здатності акумулювати метан, але і в особливостях його емісії. Останні дослідження показали [8], що, чим нижче метаморфізація вугілля, тим, як правило, менше сорбційна ємність блоків і триваліше дифузійна релаксація. Автори висловлюють припущення, що це пов'язано зі зниженням ступеня упорядкування структурних елементів в блоках вугілля. У зв'язку з цим буде корисна експериментальна інформація про кінетику руху метану в аморфній речовині, отриманої, наприклад, шляхом окислювальної полімеризації рідкого вуглеводню.

**Мета** роботи полягає в отриманні і зіставленні експериментальної інформації про механізми транспорту метану в твердих вуглеводнях для розуміння природи зміни сорбційної кінетики в метаморфічному ряду вугілля.

### Метод аналізу кінетики десорбції газу в накопичувальній посудині

Розглянемо об'ємний метод реєстрації десорбції газу з твердого тіла (ТТ). У цьому випадку газ з твердого тіла надходить в накопичувальній посудині (НП) відомого обсягу, в наслідок чого концентрація  $n$  газу в посудині з плином часу  $t$  зростає до рівноважного значення  $n_0$ . Відповідно до теорії

нестационарної дифузії в завершальній фазі (при великих  $t$ ) повинна спостерігатися експоненціальна залежність концентрації газу в накопичувальній посудині від часу  $t$ . У термінах кількості молекул газу в посудині  $N_{nn}(t)$  і зразку  $N_{TT}(t)$  отримуємо зручні для аналізу вирази:

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

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

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

У цих виразах  $N_0$  – кількість газу в ТТ радіуса  $R$  до початку десорбції. Логічним наслідком рівнянь (2) і (3) є наступна формула

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

де  $\tau$  – характерний час релаксації системи тверде тіло – газ при дифузії, а  $D$  – коефіцієнт дифузії.

У разі, коли десорбція відбувається з пористого тіла, такого як викопне вугілля, можливий інший – дифузійно-фільтраційний – механізм витікання газу. Тому логічно ввести нові позначення: характерний час десорбції –  $\tau^{dec}$  і ефективний коефіцієнт дифузії –  $D_{ef}$ .

В якості базового параметра при аналізі результатів експерименту зручно використовувати характерний час десорбції газу. Перевага такого підходу обумовлено декількома причинами. Одна – це висока чутливість характерного часу до розміру гранул вугілля. Друга, не менш важлива, пов'язана з тим, що величина  $\tau^{dec}$  не залежить від кількості зразка і обсягу накопичувальної посудини. І третя – це зручність комп'ютерного розрахунку параметра  $\tau^{dec}$ , який входить в формулу для інтерполяційної функції, яка описує хід зміни дискретних експериментальних даних. Відомості про величину цього параметра дозволяють робити висновки про механізми і транспортні характеристики твердого тіла.

Для характеристики кількості газу використовуємо далі термін «об'єм» газу – в накопичувальній посудині або в зразку. Відповідно до (4), параметр

$$\tau^{dec}(t) = Q_{zp}(t) / [dQ_{nn}(t)/dt] \quad (5)$$

– це час виходу всього метану  $Q_{zp}(t)$ , який в даний момент часу  $t$  міститься в зразку, у припущенні, що потік десорбції газу  $dQ_{nn}/dt$  залишиться таким же, як і в момент часу  $t$ , а інші джерела (або поглиначі) газу відсутні. Як показує досвід, кінетика виділення газу з вугілля при десорбції має широкий діапазон констант часу ( $\tau^{dec}$ ) – від декількох хвилин до доби в залежності від

стадії десорбції, рівня метаморфізації, температури і інших чинників, зокрема, від енергетики дифузійного процесу.

На відміну від гомогенних матеріалів в вичопному вугіллі, завдяки пористій структурі, має місце дисперсія довжини шляху дифузії молекул флюїду (газу). Ефективний коефіцієнт десорбції  $D_{\text{еф}}$  газових молекул слід приймати як його усереднене значення за обсягом тіла вугілля. Це зумовлено складною надмолекулярною структурою вугільної речовини, ієрархією виду і розміру порот, які формують поровий простір.

Залежність характерного часу десорбції  $\tau^{\text{дес}}$  від енергії активації  $\varepsilon$  дифузійного процесу описується виразами, які слідує з теорії дифузії в твердих тілах [5]

$$\tau^{\text{дес}}(t) = R^2 / D_{\text{эф}}(t), \quad (6)$$

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

де параметри  $D_0$ ,  $k_B$  і  $T$  у рівнянні Ареніуса – відповідно передекспоненціальний множник, постійна Больцмана і температура;  $R$  – радіус шматка твердого тіла.

Якщо з експерименту відома залежність параметра  $\tau^{\text{дес}}$  від часу десорбції, то за допомогою виразу (6), можна оцінити ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{\text{еф}}(t)$  на будь-якій стадії емісії газу з зразка вугілля. Подібна інформація була отримана для випадку дифузії метану в полімерній плівці на активованому вугіллі та співвідносилася з аналогічними даними для вичопного вугілля низької метаморфізації. Результати порівняння використані для фізичної інтерпретації особливостей кінетики десорбції метану з вугілля в гранулах різного розміру.

### 1. Кінетика емісії метану з активованого вугілля із забрудненою поверхнею

Матеріалу статті передують дослідження кінетики витікання метану з активованого вугілля з штучно забрудненою поверхнею. Передбачається, що наявність тонкої органічної плівки на поверхні активованого вугілля може суттєво послабити емісію газових молекул, моделюючи, тим самим, дифузійний процес в природному вугіллі.

Вивчалася динаміка емісії метану з активованого вугілля з полімерним покриттям і з сухого кам'яного вугілля методом десорбції в вакуумовану посудину. Точність методу визначається точністю вимірювання об'єму посудини, її термостатування і вимірювання тиску газу зібраного в посудині. Цей метод вільний від впливу атмосферної вологості і, таким чином, дозволяє реєструвати хід десорбції тривалий час.

Підготовка зразків. Для утворення органічної плівки активоване вугілля марки СКТ в гранулах 1-5 мм занурювалось в рідину – розчин вакуумно-

го масла (ВМ6) в бензині. Варіація ступеня забруднення досягалася зміною концентрації масла - від 0,1 до 1 г на 100 г бензину марки «калоша». Видалене з розчину вугілля витримувалось добу на фільтраційному папері. В подальшому і чисті і забруднені активовані вугілля піддавалися термообробці при  $T \approx 180^\circ\text{C}$  протягом 8-ми годин для полімеризації поверхневого шару масла на вугіллі. Процес полімеризації контролювали по ширині ліній спектрів ядерного магнітного резонансу ЯМР на протонах  $^1\text{H}$ . Після термообробки зразків, витриманих в розчинах з різною концентрацією олії, ширина ліній спектра досягала 250 А/м (3Е). Для досліджень підготовлено два зразки з різною товщиною плівки.

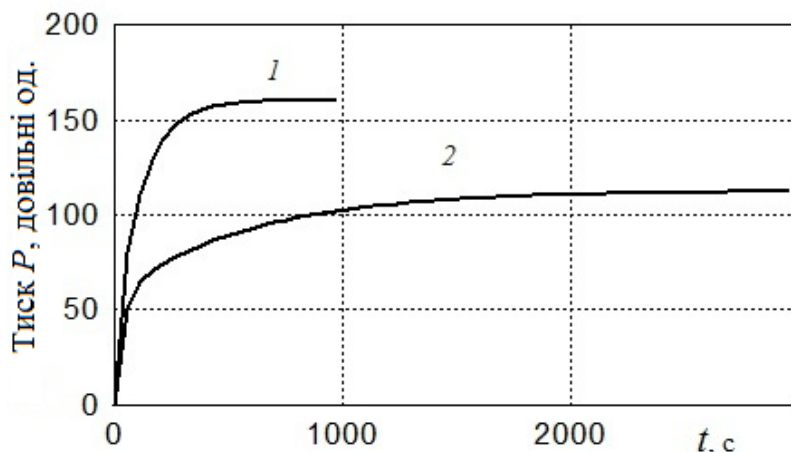
Технологія отримання полімерного покриття активного вугілля не дозволяє оцінити товщину плівки. Можна стверджувати лише, що її товщина в зразку 1 більше, ніж у зразку 2. Важливим для нашого дослідження є той факт, що плівки, як будь-який полімер, мають аморфну структуру і характеризуються низькою розчинністю і нездатністю поглинати метан. Відомо, що структура полімерів залежить від багатьох чинників: будови макромолекул, їх величини, а також від умов і способу отримання (утворення). Процес окисної полімеризації масла апіорі неадекватний метаморфізації вугільної речовини, яка супроводжується утворенням пор і відбувається без доступу повітря. Відмінності полімеру штучного від полімерів вугільної речовини знаходять відображення в ширині ліній спектрів ЯМР. Ширина спектра для природного вугілля більше, ніж для полімерної плівки і становить близько 400 А/м (5Е). Після того як ширина ліній ЯМР стабілізувалася, контейнери зі зразками підключали до балона з стисненим метаном (тиск 3,0 МПа) і витримували вугілля в метановому середовищі протягом 7 діб. Після відкриття контейнера і скидання стисненого газу в атмосферу контейнер під'єднували до вакуумованої накопичувальної посудини і реєстрували в ньому зміну тиску  $P$  газу. (Через неконтрольовані втрати газу при розконсервації контейнерів порівняння газоносності зразків вугілля не проводили). Результати вимірювань показані на рис. 1.

З рис. 1 видно, що, чисте активоване вугілля при десорбції повністю втрачає метан за 10 хв, а в разі «брудного» зразка на це потрібно вже близько 30 хв.

Чисте активоване вугілля має тільки відкриту сорбційну поверхню. Тому час встановлення сорбційної рівноваги (при десорбції) буде визначатися характерним часом  $\tau^f(t)$  нестационарної фільтрації газу в каналах між гранулами насипного вугілля [9]. Час релаксації  $\tau^f(t)$  залежить від тиску  $P_k(t)$  газу в контейнері як  $\tau^f(t) \propto 1/P_k(t)$ .

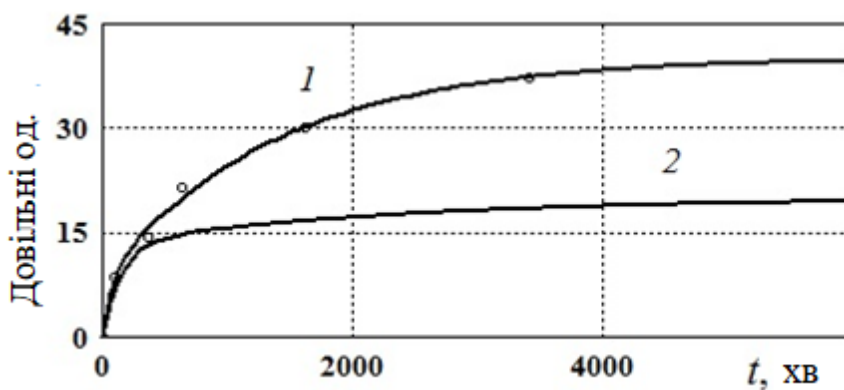
Найбільш цікава кінетика десорбції метану з «сильно забрудненого» активованого вугілля і викопного вугілля марки «Д» в гранулах розміром 0,2-0,25 мм. Як видно з рис. 2, тривалість витікання метану через полімер становить не десятки, а тисячі хвилин, що перевищує час емісії газу з природного вугілля [5]. На відміну від полімерної плівки інтенсивність десорбції метану

з речовини вугілля характеризується двома ділянками, які можна пов'язувати з «швидкою» і «повільною» десорбцією. (Інтерпретація особливостей кінетики десорбції газу з кам'яного вугілля дана в наступному розділі статті).



**Рис. 1.** Зміна тиску  $P$  в накопичувальній посудині в процесі десорбції метану з чистого активованого вугілля – 1, і «брудного» вугілля – 2

Дані, представлені на рис. 2, дозволяють оцінити ефективний коефіцієнт дифузії  $D_{\text{ef}}(t)$  метану в органічній плівці на поверхні активного вугілля. Причому ця величина буде отримана в умовах, коли дифузія не сполучена з іншими видами масопереносу. Розрахунок величини  $D_{\text{ef}}(t) = l^2/\tau(t)$  можна виконати, якщо відомі довжина  $l$  шляху дифузії і характерний час  $\tau$  дифузійного процесу. Можна припустити, що полімерна плівка покриває всю поверхню вугілля, і її товщина становить, наприклад, 10 мікрон.



**Рис.2.** Зміна тиску  $P$  в накопичувальній посудині в процесі десорбції метану з «сильно забрудненого» активованого вугілля – крива 1 і вугілля марки «Д» – крива 2

Вважаючи, що характерний час  $\tau$  заключної фази десорбції через полімер дорівнює 1500 хв, середня величина ефективного коефіцієнта дифузії метану

в плівці, що покриває вугілля, становить  $\approx 10-15 \text{ м}^2/\text{с}$ . Близька величина коефіцієнта дифузії отримана і в вугіллі марки «Д» –  $D_{\text{ef}} \approx 6 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такі величини  $D_{\text{ef}}$  дають підставу вважати, що транспорт метану в полімерній плівці і блоках вугілля низької метаморфізації відбувається у вигляді твердотільної дифузії через аморфну речовину (зі слабкими ознаками упорядкування в вугіллі марки «Д»).

Результат виконаних досліджень дає нам право (за аналогією з блоковою моделлю) розглядати самі блоки як сукупність менш і більш структурованих утворень. Можна припустити, що це розподілені за об'ємом блоку неоднорідні за ступенем упорядкування елементи вугільної речовини, які складаються з пачок ароматичних шарів зшитих вуглеводневими ланками. За мірою метаморфізації і впорядкування в таких елементах їх проникність повинна зростати.

## 2. Інтерпретація параметрів інтерполяційної функції ходу десорбції

При аналізі експериментальних даних десорбції (або сорбції) метану з кам'яного вугілля завжди виникають труднощі у виборі виду інтерполяційної функції, яка описує процес виходу газу. У першому розділі згадувалося, що хід десорбції газу з вугілля не можна описати однією експоненційною функцією. Для забезпечення задовільного наближення до дослідних даних, необхідно використовувати суму великого числа таких функцій, що ускладнює аналітичний опис кінетики емісії газу. Нами виявлено, що менше середньоквадратичне відхилення від експерименту забезпечується інтерполяцією, яка має вигляд комбінації «обернено-кореневої» і експоненційної залежностей:

$$Q_{\text{nn}}(t) = a \left( 1 - (1 + bt)^{-0.5} \right) + c \left( 1 - \exp(-t/\tau) \right) \quad (8)$$

Розрахований на основі цієї формули параметр  $t^{\text{dec}}(t)$ , безперервно змінюється в часі, що відображає реальний стан десорбції. Очевидні так само і незручності такої інтерполяції: втрачається наочність фізичної інтерпретації параметра  $b$  в першому доданку виразу (8). Тому в подальшому ми будемо користуватися наближенням суми двох експонент

$$Q_{\text{nn}} = a(1 - \exp(-t/\tau_1)) + c(1 - \exp(-t/\tau_2)) \quad (9)$$

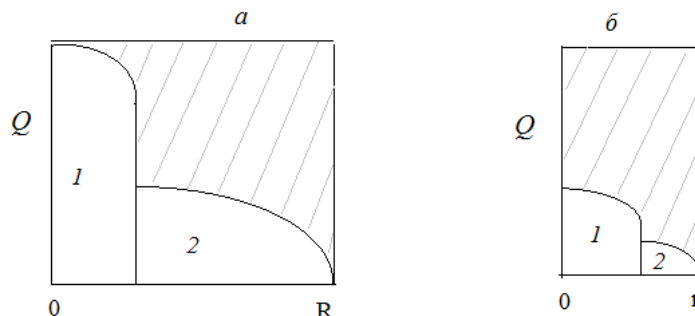
Параметр  $t^{\text{dec}}(t)$  в цьому наближенні також залежить від  $t$ , однак, ця залежність слабкіше, ніж при інтерполяції виду (8).

Таким чином, зробивши вибір на користь наближення (9), ми жертвуємо точністю кількісних оцінок на користь зручності якісного аналізу. Зауважимо, що в даному випадку параметри  $a$  і  $c$  (точніше, їх сума) відображають максимальний обсяг газу в накопичувальній посудині після завершення де-

сорбції. За іншою методикою реєстрації десорбції, наприклад, ЯМР на протонах метану в вугіллі, може бути застосовна інтерполяція виду  $a \exp(-t/\tau_1) + c \exp(-t/\tau_2)$  і параметри  $a$  і  $c$  будуть пов'язані вже з кількістю молекул метану в вугіллі.

Дослідження показали, що більшість особливостей кінетики десорбції метану з кам'яного вугілля є наслідком суперпозиції двох механізмів: газ шляхом дифузії із закритих пор надходить в, частково вже вільні, відкриті пори і тріщини, в яких він, рухаючись далі до поверхні вугілля, відчуває ефект фільтрації. Останній призводить до залежності щільності потоку газу, часу його закінчення від середньої довжини та інших характеристик транспортних каналів. Оскільки при в'язкій течії газу коефіцієнт фільтрації зменшується в ході десорбції, то існує момент часу, коли встановлюється баланс дифузійного і фільтраційного потоків. Таким чином, весь процес десорбції можна умовно розділити на дві фази: перша – це фаза процесів, що передують встановленню балансу потоків, і друга – завершальна фаза, коли джерелом газу, що виділяється вугіллям, є тільки його дифузія з блоків вугілля в відкриті пори. Очевидно, що кінетика виходу газу в цих фазах повинна бути різною.

На рис. 3, схематично показані елементи вугілля, які складаються з блоку вугілля і відкритої пори, що примикає до нього, для гранул вугілля великого (а) і малого (б) розміру. Тут же ілюструється характер розподілу в цих елементах кількості газу при десорбції.



**Рис. 3.** Схема розподілу об'єму  $Q$  метану в блоках вугілля – 1 і в відкритих порах – 2 при балансі дифузійного і фільтраційного потоків. Гранули більшого (а) і меншого (б) розмірів

Область, яка заштрихована, показує зміну об'єму газу в елементі вугілля за час першої фази десорбції. У дрібних гранулах вугілля внаслідок короткого шляху фільтрації і великої початкової інтенсивності газового потоку, згаданий вище баланс, настає після значного виснаження змісту газу в транспортних каналах і блоках. У великих гранулах, навпаки, баланс потоків відбувається при меншому виснаженні газу. Можна припустити, що обидві складові інтерполяційної функції (9) відображають кінетику виходу газу в



кожній фазі десорбції. В цьому випадку слід очікувати, що перехід від великих гранул до дрібних повинен супроводжуватися зміною співвідношення параметрів  $a$  і  $c$ , тобто  $a/c$  буде більше в малих гранулах.

З метою виявити залежність параметрів  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $a$ ,  $c$  від розміру гранул вугілля нами була проведена реєстрація десорбції метану з кам'яного вугілля в гранулах  $0,2 \div 0,25$  мм і  $2,0 \div 2,5$  мм. В якості зразка використане сухе вугілля шахти ім. А.Ф. Засядька. Хід десорбції з вугілля представлений на рис. 4. Видно, що кінетика евакуації метану в накопичувальну посудину задовільно описується функцією виду (3). Помітна також залежність параметрів функції від розміру гранул вугілля.

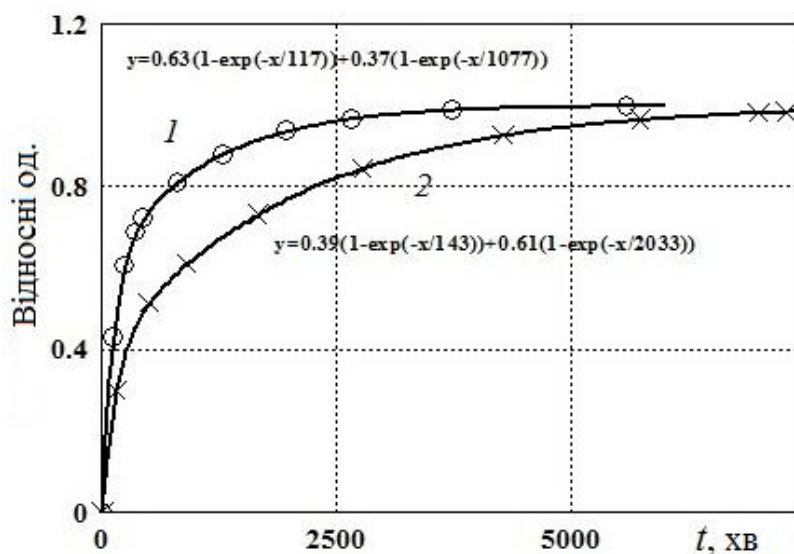


Рис. 4. Характер десорбції метану з вугілля в гранулах:  $0,2 \div 0,25$  мм – крива 1;  $2,0 \div 2,5$  мм – крива 2

Для всіх досліджених зразків виявлено, що зменшення розміру гранул супроводжується зростанням «швидкого» вкладу (з малим  $\tau$ ) і, відповідно, зменшенням вкладу «повільного». Цей результат дає підставу пов'язати «швидку» складову функції (3) з перехідною фазою десорбції, а «повільну» з фазою десорбції в умовах балансу дифузійного і фільтраційного потоків. Представлений аналіз можна розглядати як фізичне обґрунтування термінів «швидкий» і «повільний» метан, які використовуються в вугледобувному виробництві.

### Висновки

Результати дослідів по дифузії метану в полімерній плівці і в вугіллі низької метаморфізації дозволяють розширити наші уявлення про мікроструктуру блоків вугілля, характер її зміни в метаморфічному ряду викопного вугілля. Виявлено, що в аморфній полімерній плівці, що покриває активоване

вугілля, і в природному вугіллі низької метаморфізації, параметри транспорту метану при десорбції ідентичні. Згідно з експериментальними даними коефіцієнт дифузії метану в півці становить  $\approx 10^{-15}$  м<sup>2</sup>/с, а в блоках вугілля марки «Д» –  $6 \cdot 10^{-14}$  м<sup>2</sup>/с. Практично рівні величини параметрів дифузії в полімері і блоках вугілля низької метаморфізації дають підставу вважати, що блоки вугілля марки «Д» також мають аморфну структуру. Оскільки в результаті метаморфізації проникність вугільних блоків зростає [8], логічно пов'язати це з трансформацією аморфної структури блоків в структуру більш упорядковану.

У дифузійно-фільтраційній моделі запропонований вид інтерполяційної функції, яка описує процес виходу газу з вугілля. Дана фізична інтерпретація складових функції і її параметрів. Показано, що в наближенні «двочасової» функції є можливість пояснити характер трансформації кінетичних параметрів при зміні розміру шматка вугілля.

1. Alexeev A.D. Kinetics of Methane Desorption from Coal Nano- and Mesostructures / A.D. Alexeev, E.P. Feldman and T.A. Vasilenko // *Energy Fuels*, 2010, 24 (8), pp 4375–4379.
2. Liu Y., Zhu Y., Li W. A hierarchical methane adsorption characterization through a multiscale approach by considering the macromolecular structure and pore size distribution. *Marine and Petroleum Geology*. 2018. Volume 96, P. 304-314.
3. Naveen P. Sorption Kinetics of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> Diffusion in Coal: Theoretical and Experimental Study / P. Naveen, M. Asif, K. Ojha [et al.] // *Energy Fuels*, 2017, 31 (7), pp 6825–6837.
4. Transport mechanism of desorbed gas in coalbed methane reservoirs / X. Li, J. Shi, X. Du [et al.] // *Petroleum Exploration and Development*. Volume 39, Issue 2, April 2012, P. 218-229.
5. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов. – Киев: Наук. Думка, 2010. – 424 с.
6. Phase Behavior and Flow Mechanisms of Desorption Gas in Coal Matrix / B. Xu, X. Li, M. Zhao, A.-M. Hu [et al.] // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2015, Vol. 37, no. 4, pp. 365-371.
7. 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.
8. Кинетика газовой выделения метана из угля / Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Василенко Т.А., Калугина Н.А. // *Деформирование и разрушение материалов с дефектами, и динамические явления в горных породах и выработках: XIV Межд. науч. школы. им. академика С.А. Христиановича; материалы*. – Симферополь: Таврич. нац. ун-т, 2004. – С. 5-6.
9. Alexeev A.D. Methane desorption from a coal-bed / A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko // *Fuel*. – 2007. – V. 86, № 16. – P. 2574–2580.

10. Фельдман Э.П. Истечение метана из угля в замкнутый резервуар: роль явлений диффузии и фильтрации / Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, Н.А. Калугина // Физика и техника высоких давлений. – 2006. – Т. 16, № 2. – С. 92-107.
11. Оценка времени образования опасных концентраций метана в замкнутых объемах / Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Василенко Т.А. [и др.] // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: XVI Межд. науч. школа. им. академика С.А. Христиановича; материалы. – Симферополь: Таврич. нац. ун-т, 2004. – С. 7-9.
12. Lama R.D. A model for determination of methane flow parameters in coal from desorption tests / R.D. Lama, V.U. Nguyen // Proceedings of the Twentieth International Symposium on the Application of Computers and Mathematics in the mineral industries. Mining. – 1987. – V. 1. – pp. 275-282.
13. Васильковский В.А. Распределение и механизмы движения метана в блоках угля / В.А.Васильковский, С.П. Минеев // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. трудов. / Ин-т физики горных процессов НАН Украины. – Донецк, 2017. – Вып.19. – С. 19-32.
14. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. – М.-Л.: ОГИЗ, 1947, – 244 с.

*В.А. Васильковский, О.В. Чеснокова*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФфуЗИИ МЕТАНА В ИСКОПАЕМЫХ УГЛЯХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНОГО ПОКРЫТИЯ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

**Цель** исследований состоит в получении информации о диффузии метана в твердых углеводородах для понимания природы изменений сорбционной кинетики в метаморфическом ряду углей.

**Методика исследований.** Экспериментальной базой для этого служили полученные нами данные о кинетике десорбции метана из образцов активированного угля покрытых полимерной пленкой и каменного угля низкой метаморфизации марки «Д». Процесс формирования пленки на активном угле контролировали по ширине спектра ядерного магнитного резонанса на протонах  $^1\text{H}$ . Методика эксперимента включала подготовку образцов активного угля с полимерной пленкой на поверхности, а также измельчение каменного угля до фракции 0,2–0,25 мм и насыщение всех образцов метаном при температуре 300 К в контейнере высокого давления (3 МПа) в течение 10 суток. Измерения последующей десорбции производили в сосуд известной объёма. Регистрация и визуальное наблюдение кинетики заполнения сосуда происходило в режиме реального времени с интервалом 0,65 с.

**Результаты исследования.** Для обработки экспериментальных результатов применен метод анализа, основанный на представлении о характерном времени десорбции. Получена информация о величинах коэффициента эффективной диффузии  $D_{\text{эфф}}$  метана в полимерной пленке покрытия и каменном угле. Обнаружено, что в полимере величина  $D_{\text{эфф}} \approx 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ , а в угле  $\approx 6 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ . Такие величины  $D_{\text{эфф}}$  дают основание считать, что транспорт метана в полимерной пленке и блоках угля происходит в виде твердотельной диффузии через аморфное вещество.

**Научная новизна.** Высказано предположение, что по мере метаморфизации проницаемость блоков и роль системы пор должна возрастать.

**Практическая значимость.** В рамках диффузионно-фильтрационной модели для описания десорбции предложен вид интерполяционной функции. Дана физическая интерпретация составляющих функции и её параметров. Показано, что в приближении «двухвременной» функции можно объяснить характер трансформации кинетических параметров при изменении размера куска угля.

**Ключевые слова:** эмиссия метана, коэффициент диффузии, угля, моделирование, полимер, проницаемость, блоки угля.

*V.A. Vasylykivskyi, O.V. Chesnokova*

## SIMULATION OF METHANE DIFFUSION IN FOSSIL COALS USING POLYMER COATING OF ACTIVATED CARBON

The aim of the research is to obtain and compare experimental information on the mechanisms of methane transport in solid hydrocarbons to understand the nature of the change in sorption kinetics in the metamorphic coals. The experimental basis for this was the data obtained on the kinetics of methane desorption from samples of activated carbon coated with a polymer film and coal of low metamorphic grade "D". The process of film formation on the active carbon was monitored over the width of the nuclear magnetic resonance spectrum on protons  $^1\text{H}$ . The experimental procedure involves preparing samples of active coal with a polymer film on the surface, as well as grinding the coal to a fraction of 0.2-0.25 mm and saturating all samples with methane at a temperature of 300 K in a high-pressure container (3 MPa) for 10 days. The desorption measurements were carried out in a vessel of known volume. Registration and visual observation of the kinetics of filling the vessel occurred in real time with an interval of 0.65 s.

To analyze the experimental results, a method based on the characteristic desorption time is applied. Information was obtained on the effective diffusion coefficient  $D_{\text{eff}}$  of methane in the polymer coating film and coal. It was found that in the polymer, the value of  $D_{\text{eff}} \approx 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ , and in the fossil coal  $\approx 6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$ . Such values correspond to the transport of methane in the polymer film and blocks of coal as a solid diffusion through an amorphous substance. It has been suggested that, as metamorphism proceeds, the permeability of blocks and the role of the pore system should increase. In the framework of the diffusion-filtration model, the form of the interpolation function is proposed to describe desorption. The physical interpretation of the components of the function and its parameters is given. The approximation of the "two-time" function explains the character of the transformation of the kinetic parameters when the size of a piece of coal changes.

**Keywords:** methane emission, diffusion coefficient, coal, modeling, polymer, permeability, coal blocks.