

УДК 533.6.011: 533.583.2

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ МЕТАНА ПО ФРАКТАЛАМ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

¹Васильковский В.А., ²Минеев С.П.¹Институт физики горных процессов НАН Украины, ²Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины

ДЕЯКІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ПЕРЕМІЩЕННЯ МЕТАНУ ПО ФРАКТАЛАМ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ

¹Васильковський В.О., ²Мінієєв С.П.¹Інститут фізики гірничих процесів НАН України, ²Інститут геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України

SOME REGULARITIES OF METHANE DRIFTING IN FRACTALS OF COAL MATTER

¹Vasilkovsky V.A., ²Mineev S.P.¹Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine,²Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Polyakov of National Academy of Science of Ukraine

Аннотация. 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 объема и характера распределения в веществе угля остаётся актуальной задачей и в наше время.

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, измельчённого до фракции 0,2-0,25 мм, метаном при температуре 300K 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 применён 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 слабо упорядоченные элементы угольного вещества с низкой проницаемостью, а наличие в них метана приводит к образованиям в виде углеметанового раствора.

Показано, что в отличие от других видов диффузии, коэффициент фольмеровской диффузии с повышением температуры, а, следовательно, глубины разработки уменьшается. С уменьшением диаметра пор в угле (с 12А до 9А) коэффициент фольмеровской диффузии изменяется почти в два раза. Выявлено, что уменьшение содержания летучих веществ в угле сопровождается ростом упорядочения 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. Сравнение кинетики транспорта метана и инертных газов показывает, что в отличие от других веществ, которые не достаточно сорбируют газы, движение молекул указанных газов реализуется в виде поверхностной диффузии в переходных порах и микропорах.

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 остаётся актуальной задачей и в наше время.

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

Объём свободного метана в нагруженном угольном пласте, как известно, 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 макро и 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 удаётся объяснить, если принять, что в структурном отношении уголь представляет собой фрактальное образование в виде совокупности мельчайших образований – блоков, свободный объём между которыми составляет объём открытых пор и трещин [1]. 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 углём. 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 счёт 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 фрактальности угля. В описании метана, содержащегося в блоках ископаемых углей, выделяются две основные модели. Согласно одной из них, насыщенность угля газом обеспечивается развитой сетью микропор [2]. В другой модели основным резервуаром метана являются закрытые поры и включения метастабильных однофазных образований по типу твёрдого раствора [3]. Принимается, что движение газа из закрытых пор через тело блока может происходить только путём твердотельной диффузии, поскольку другие каналы транспорта, согласно модели, отсутствуют. Однако последние исследования [4], в которых изучалась зависимость дебита метана от размера гранул угля, дают основания считать, что это не совсем так. Как известно, что даже мелкие частицы угля содержат поры различного размера. И чем выше степень измельчения, тем соответственно, масштаб пор в блоках меньше. И если оставаться на позициях блоковой фрактальной 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 путём диффузии [5, 6].

В последнее время при проведении аналитических расчётов, связанных с оценкой газоотдачи угольного пласта, в основном пользуются эффективным значением коэффициента диффузии. Подобное осреднение существенно упрощает расчёты, но при этом теряется информация о физических процессах, обуславливающих высвобождение метана из угольного пласта, что достаточно важно при установлении безопасных условий ведения горных работ. К одному из типов диффузии, участвующих в процессе газоотдачи метана углём, относится фольмеровская диффузия [6, 7]. Она происходит в условиях микропористого пространства, когда размеры его пустот меньше длины свободного пробега молекул метана. При этом весьма важным является то, что коэффициент фольмеровской диффузии учитывает размеры микропустот. Это, в свою очередь, позволяет учесть процессы набухания или усадки за счёт диффузии метана в твёрдом скелете угля, которые приводят к изменению объёма пор и трещин, определяющие, в конечном итоге, весь фильтрационный поток метана, десорбирующегося из угольного массива.

До последнего времени предполагалось, что размер блоков оценить практически невозможно. Но уже сейчас, исходя из опытных данных, приведённых в упомянутой выше работах [4, 6], 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 минимальным участием фильтрационных эффектов. В предлагаемом выше определении блоков коэффициент диффузии должен находиться в диапазонах от 10^{-5} - 10^{-7} м²/с (кнудсеновская диффузия) до 10^{-12} - 10^{-16} м²/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 учёта зависимости коэффициента диффузии от фазы десорбционного процесса [5, 7, 8].

Метод анализа кинетики десорбции и выбор интерполяционной функции

Рассмотрим объёмный метод регистрации десорбции газа из твёрдого тела (ТТ). В этом случае газ из твёрдого тела поступает в накопительный сосуд (НС) известного объёма, в результате чего концентрация $n(t)$ газа в сосуде растёт 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:

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

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

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 твёрдое 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 $\tau^{dec}(t) = Q_{yz}(t) / [dQ_{nc}(t)/dt]$ – это время истечения всего метана $Q_{yz}(t)$, который в данный момент времени t содержится в угле, в предположении, что поток десорбируемого газа $dQ_{nc}(t)/dt$ останется таким же, как и в момент времени t , а другие источники (или поглотители) газа отсутствуют. В частном случае экспоненциального процесса $\tau^{dec} = \text{const}$. Величины параметров τ^{dec} в общем и частом случае неодинаковы по определению.

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

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

где a и c – максимальные значения составляющих функции, b и d – нормирующий множитель и характерное время экспоненциального процесса, соответственно.

Первый член в зависимости (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).

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 усреднённое 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 твёрдых телах [9]:

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

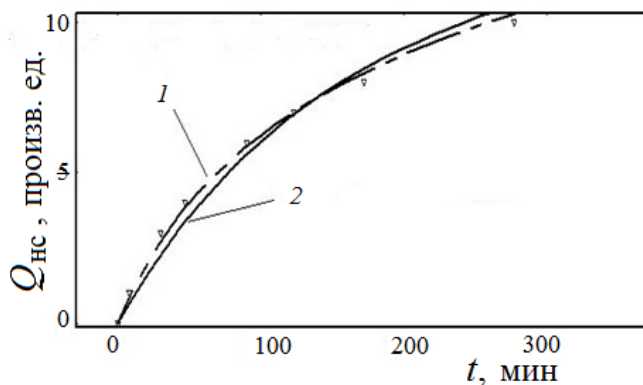
$$D_{эфф}(t) = D_0 \exp(-\varepsilon / k_B T), \quad (7)$$

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

Если из эксперимента будет 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.

Экспериментальная часть

Исследования кинетики выхода метана из каменных углей проводили методом десорбции в вакуумированный накопительный сосуд известного объёма V . Точность метода определяется точностью измерения объёма сосуда, его термостатирования и измерения давления газа $P(t)$, собранного в сосуде. Этот метод



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

свободен от влияния влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. Схема экспериментальной установки ранее была описана в работе [10]. В ходе десорбции изменение давления газа P в сосуде объёмом V ежесекундно 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 угля и содержание летучих веществ V^{daf} в каждом из исследуемых образцов.

Таблица 1 – Краткая характеристика угля исследуемых образцов

№	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Пласты 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^{daf} , %	5	12	14	29,5	30	31	35	42	44

Чтобы исключить дополнительный достаточно широко 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. Объём газа в НС при температуре измерения (293 К) и нормальном давлении P_n определяли по формуле $Q_{nc}(t) = P(t)V/P_n$.

В процессе подготовки и проведения экспериментов выполняли следующие условия:

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

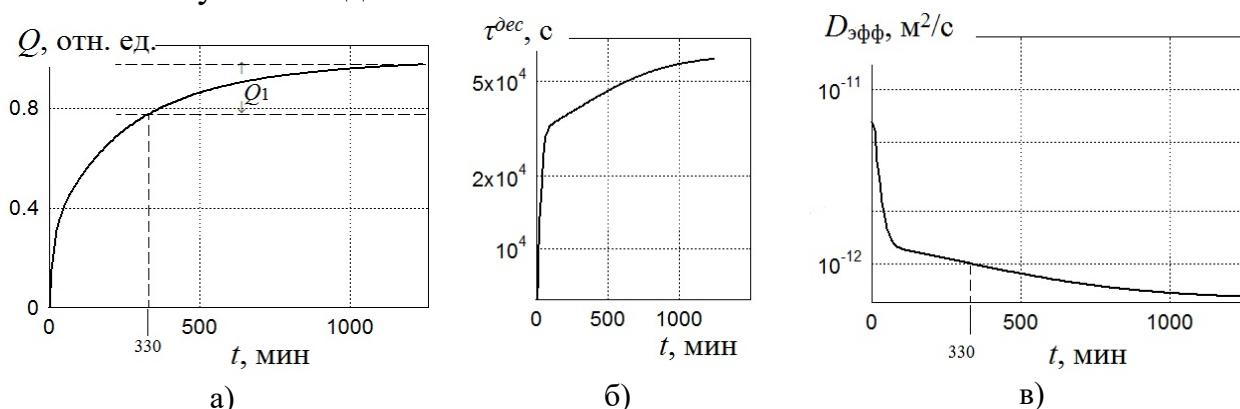
б) регистрация десорбции прекращали после того, как изменение давления газа в накопительном сосуде было меньше 200 Па за сутки.

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

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 десорбции-

онного процесса соотнести эффективный коэффициент диффузии $D_{эфф}$ определённой 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 ультра-микропоры. Как видно из рис. 2а, доля такого метана в веществе угольных блоков образца № 4 составляет порядка 20 %. На более раннем участке десорбции основным источником выделения метана являются более крупные транспортные каналы – субмикропоры и мезопоры. Аналогичные измерения и анализ были проведены для других типов углей. Некоторые экспериментальные данные и результаты соответствующих расчётов показаны на рис. 3 – рис. 8. А результаты оценки распределения метана в ископаемых углях сведены в табл. 2.



а) объёма метана в НС; б) характерного времени τ^{des} ; в) параметра диффузии $D_{эфф}$
Рисунок 2 – Изменение в ходе десорбции параметров, образец № 4

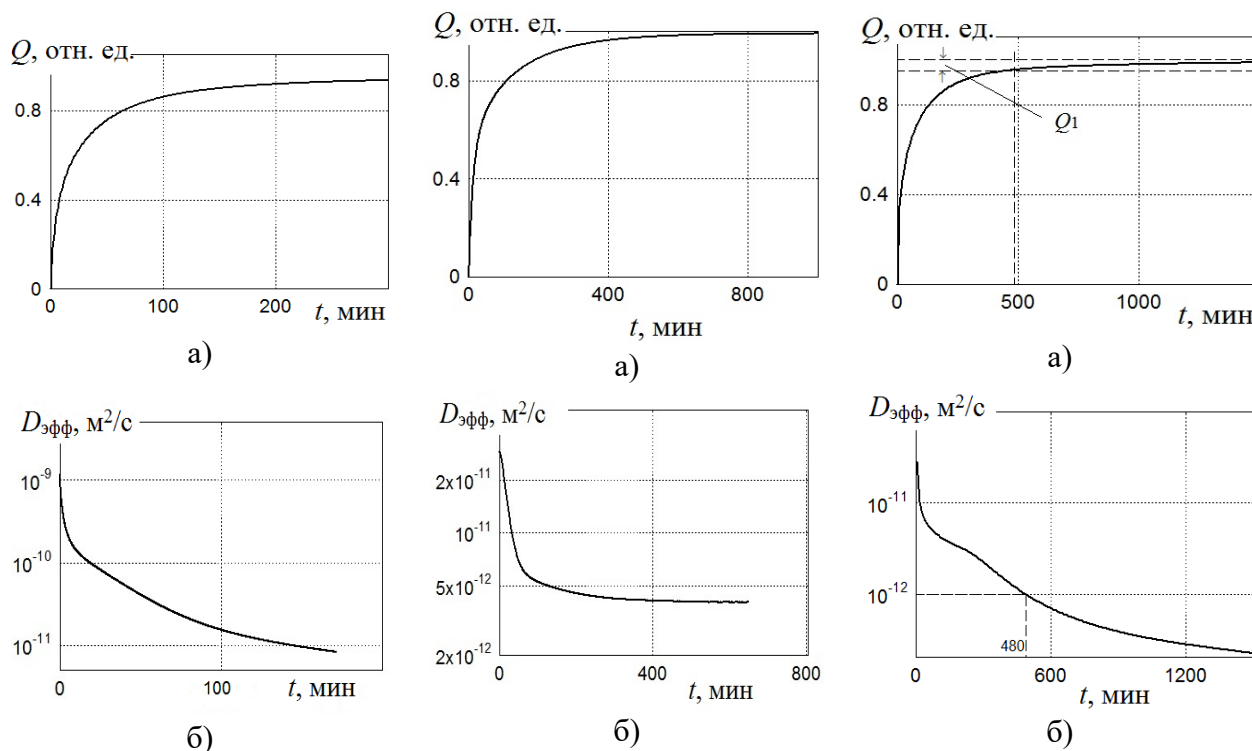
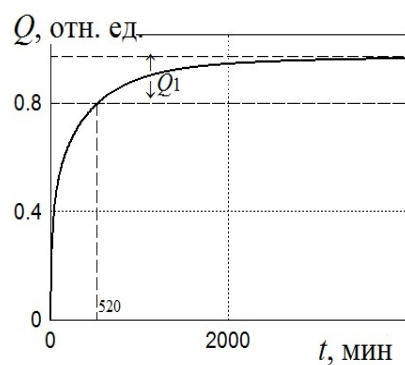


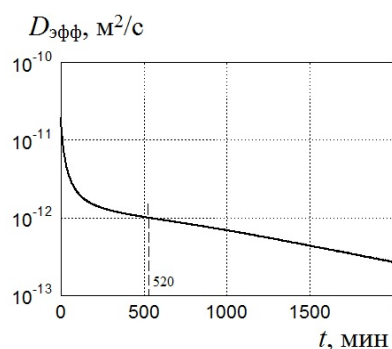
Рисунок 3. Изменение в ходе десорбции параметров: а) объёма метана в НС; б) параметра диффузии. Образец № 1

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

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

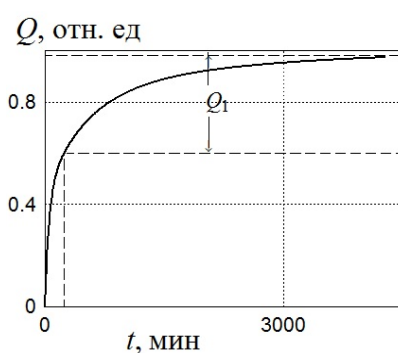


а)

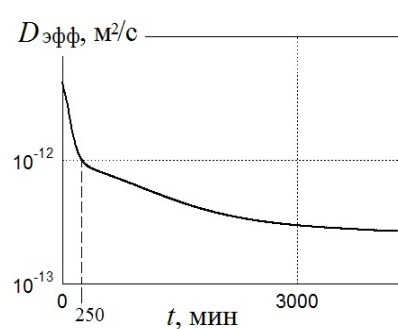


б)

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

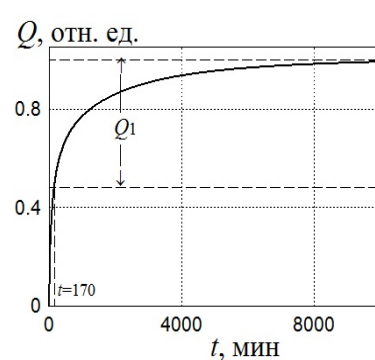


а)

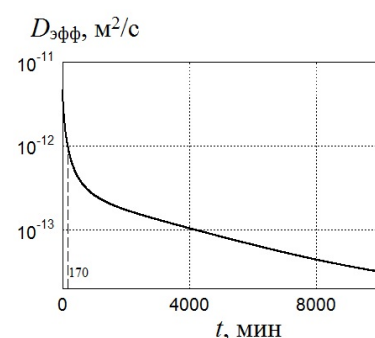


б)

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



а)



б)

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

Таблица 2 – Распределение 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 суб-микро- и мезопорах, %
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	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

Обсуждение экспериментальных результатов

Из табл. 2 видно, что распределение метана в блоках коррелирует с уровнем метаморфизации угля: чем больше в нём летучих веществ, тем выше доля метана, содержащегося 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 даёт нам право (по аналогии с известной блоковой моделью) рассматривать сами блоки как совокупность менее и более структурированных образований. Следуя Хиршу, можно предположить, что это – распределённые по объёму блока неоднородные по степени упорядочения элементы угольного вещества состоящие из пачек ароматических слоёв сшитых углеводородными звеньями [7]. По мере развития 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 слоёв, 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 результатам исследований, приведённых на рисунках, то можно заметить, что в процессе десорбции параметр $D_{эфф}$ уменьшается. Это, наиболее вероятно, 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, следует отметить, что 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 надёжные данные о длине диффузионного пути в гранулах угля. Без такой информации расчёт величины коэффициента невозможен. Размер гранул угля в этом случае не может быть «ориентиром», так как ранее [4] 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. Поэтому, вероятнее всего, 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 плюс фильтрация в открытых порах и трещинах угля. Согласно блоковой модели предполагая, что если характерное время диффузии τ^d не зависит от размера гранул, то тогда время фильтрационного процесса τ^f , наоборот, является его функцией. Физика такого вида суперпозиции даёт объяснение наблюдаемому экспериментально масштабному эффекту для дебита газа из угля [4]. В работах [7, 11] показано, что характерное время десорбции является линейной комбинацией характерных времён фильтрации τ^f и диффузии p

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

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 [10], 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 учётом 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 [12]. Здесь отметим только, что соответствующая корректировка приводит к увеличению коэффициента D по сравнению с эффективным коэффициентом $D_{\text{эфф}}$. Причём 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. То есть это показывает, что, по мере метаморфизации угля растёт 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 твердотельной и фольмеровской диффузии. Область проявления этих видов движения газа в сорбирующих средах видна из

общей формы записи выражения для коэффициента поверхностной диффузии [7, 13]:

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

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 теоретических представлений [7, 14], чем выше $E_{\text{адс}}$, тем больше должна быть адсорбция и интенсивность сорбционного процесса.

В этой связи представляет интерес работа [15], 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 углём, 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.

Так, интересные результаты, расчёта коэффициента и параметров фольмеровской диффузии были получены в работах [7, 13]. При проведении расчётов продолжительность моделирования была принята 50 пс, шаг приращения времени – 0,001 пс, диаметр пор составлял 9, 10 и 11 А, а температура исследуемой системы изменялась от 290 до 320 К. В логарифмических координатах полученные зависимости фольмеровской диффузии от температуры представлены на рис. 9.

Выполненные исследования показывают, что в отличие от других видов диффузии, коэффициент фольмеровской диффузии с повышением температуры, а, следовательно, глубины разработки уменьшается. С уменьшением диаметра пор в угле (с 12 А до 9 А) коэффициент фольмеровской диффузии изменяется почти в два раза.

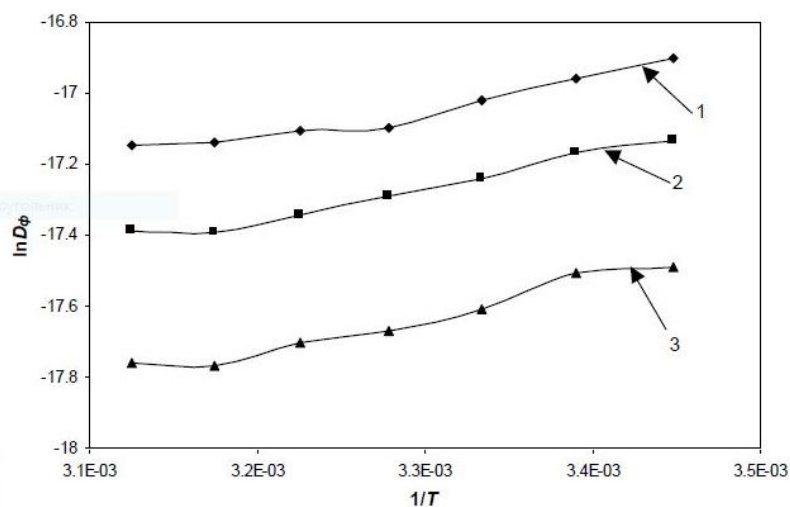


Рисунок 9 – Зависимость коэффициента фольмеровской диффузии метана в порах угля различного диаметра (d_n) от обратной температуры $1/T$: 1 – $d_n = 12$ А, 2 – $d_n = 10$ А, 3 – 9 А

Полученные результаты [5-7] показывают, что далеко не все молекулы метана при нарушении сорбционного равновесия способны оторваться от стенки поры, чтобы совершить диффузионный скачок, отсюда напрашивается практический вывод о том, что отработка газонасыщенного пласта, например даже с дегазацией, проводимая без специальных мероприятий, практически всегда будут сопровождаться вероятностью внезапного импульсного высвобождения некоторых объёмов ранее не активированных сорбированных молекул.

По мере заполнения адсорбционного слоя растёт число молекул, для которых взаимодействие с сорбционным центром достаточно слабо, интенсивность фольмеровской диффузии уменьшается. Когда для группы молекул теплота адсорбции $E_{адс}$ 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 [7, 13].

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. Следовательно, 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 выявлено, что в ходе эмиссии происходит непрерывное изменение коэффициента эффективной диффузии в широком диапазоне величин. Полученные результаты стали основой для заключения о том, что метаноёмкость 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 растёт по мере метаморфизации угля. Соответственно увеличивается и коэффициент эффективной диффузии при десорбции метана. Выполнена оценка относительного содержания метана в твёрдом растворе и макропорах блоков в углях метаморфического ряда. Сравнение кинетики транспорта метана и инертных газов показывает, что в отличие от других веществ, которые не достаточно сорбируют газы, движение молекул указанных газов реализуется в виде поверхностной диффузии в переходных порах и микропорах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Булат, А.Ф. Фрактали в геомеханике / А.Ф.Булат, В.И.Дырда. – К.: Наукова думка, 2005.- 356 с.
2. 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.
3. 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.
4. Васильковский, В.А. Масштабный эффект в десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский, Д.А. Пономаренко // Сб. науч. тр. / УкрНИМИ НАН Украины. – Донецьк, 2013. – Вып. 13 (частина I), – С. 75-84.
5. Минеев, С.П. Свойства газонасыщенного угля / С.П. Минеев. – Днепропетровск: НГУ, 2009. – 200 с.
6. Минеев, С.П. Оценка твердотельной диффузии метана в микропористой структуре угольного пласта / С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов // Ін-т Геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України / Межвед. сб. науч. тр. «Геотехническая механика», Днепропетровск, 2012, Вып. 102. – С. 142-147.
7. Минеев, С.П. Активация десорбции метана в угольных пластах / С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов. – Днепропетровск: Вебер, 2007. – 252 с.
8. 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.
9. 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.
10. 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. (Наукометрична база даних РІНЦ)
11. 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.
12. Васильковский, В.А. Метод определения фильтрационной и диффузионной составляющих характерного времени десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю. – 2008. – № 1. – Донецьк: ДонНТУ, 2008. – С. 101-108.
13. Минеев, С.П. Коэффициенты фольмеровской диффузии метана в угольном пласте / С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов // Геотехнічна механіка: міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М. С. Полякова НАН України. – Дніпропетровськ, 2010. – Вип. 87. – С. 157-162.
14. Френкель, Я.И. Кинетическая теория жидкостей / Я. И. Френкель. – Л.: Наука, 1975.– 591с.
15. Васильковский, В.А. Сорбционный объем и пустотность каменных углей / В.А. Васильковский // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. / Ин-т физики горных процессов НАН Украины. – Донецк, 2013. – Вып. 16. – С. 18-32. (Наукометрична база даних РІНЦ)

REFERENCES

1. Bulat, A.F. and Dyrda, V.I. (2005), *Fraktaly v geomekhanike* [Fractals in geomechanics], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.
2. Kogan, G.L. and Krupenya, G.L. (1972), "Dvizheniye metana v iskopayemykh uglyakh", *Fiziko-khimiya gazodinamicheskikh yavleniy v shakhtakh* [Physical chemistry of gas-dynamic phenomena in mines], Nauka, Moscow, – p. 84-94.
3. Alexeev, A.D., Vasilenko, T.A. and Ulyanova E.V. (2004), Phase states of methane in fossil coals, *Solid State Communication*, V. 130, no. 10, p. 669-673.
4. Vasilkovskiy, V.A. and Ponomarenko D.A. (2013), "Scale effect in the desorption of methane from coal", *Sb. nauch. tr. UkrNIMI NAN Ukrainy*, Donetsk, V. 13 (chastina 1), p. 75-84.
5. Mineev, S.P. *Svoystva gazonasyshchennogo uglya* [Properties of gas-saturated coal], NGU, Dnipropetrovsk, Ukraine.
6. Mineev, S.P., Prusova, A.A. and Kornilov, M.G. (2012), "Evaluation of solid-state diffusion of methane in the microporous structure of a coal seam", *Geo-Technical Mechanics*, no. 102, p. 142-147, Dnipropetrovsk, Ukraine.
7. Mineev, S.P., Prusova, A.A. and Kornilov, M.G. (2007), *Aktivatsiya desorptsii metana v ugolnykh plastakh* [Activation of methane desorption in coal seams], Veber, Dnipropetrovsk, Ukraine.
8. Vasilenko, T.A., Kirillov, A.K., Molchanov, A.N., Vishnyakov, A.V. and Ponomarenko, D.A. (2012), "Effect of temperature on the diffusion parameters of the coal-gas system", *Geo-Technical Mechanics*, no. 98, p. 49-56, Dnipropetrovsk, Ukraine.
9. Alekseyev, A.D., Vasilenko, T.A. and Gumennik, K.V. (2007), "Diffusion-filtration model of methane output from a coal seam", *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki* [Journal of Technical Physics], no. 4, p. 65-74.
10. Alekseyev, A.D., Vasilkovskiy, V.A. and Kalugina, N.A. (2005), "Kinetics and mechanisms of methane desorption from coal", *Fiziko-tekhnicheskkiye problemy gornogo proizvodstva* [Physical and technical problems of mining], V. 8, p. 9-21, Donetsk, Ukraine.
11. Alekseyev, A.D., Vasilkovskiy, V.A. and Kalugina, N.A. (2006), "Phase states and kinetics of methane desorption from coal", *Geo-Technical Mechanics*, no. 67, p. 32-38, Dnipropetrovsk, Ukraine.
12. Vasilkovskiy, V.A. (2008), "Method for the determination of the filtration and diffusion components of the characteristic time of desorption of methane from coal", *Visti Donetskogo gimnichogo institutu: Vseukrainskiy naukovo-tekhnichniy zhurnal gimnichogo profilyu*, no. 1, p. 101-108, DonNTU, Donetsk, Ukraine.
13. Mineev, S.P., Prusova, A.A. and Kornilov, M.G. (2010), "Coefficients of Volmer's diffusion of methane in a coal seam", *Geo-Technical Mechanics*, no. 87, p. 157-162, Dnipropetrovsk, Ukraine.
14. Frenkel, Ya. (1975), *Kineticheskaya teoriya zhidkostey* [Kinetic theory of liquids], Nauka, Leningrad.

15. Vasilkovskiy, V.A. (2013), "Sorption volume and voidness of hard coal", *Fiziko-tekhnicheskiye problemy gornogo proizvodstva*, no. 16, p. 18-32, In-t fiziki gornykh protsessov NAN Ukrainy, Donetsk, Ukraine.

Об авторах

Васильковский Всеволод Алексеевич, доктор технических наук, ведущий научный сотрудник Института физики горных процессов Национальной академии наук Украины (ИФГП НАН Украины), Днепр, Украина, lod.vasytkivskyi@ukr.net

Минеев Сергей Павлович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова НАН Украины, Днепр, Украина, sergminee@gmail.com

About the authors

Vasilkovsky Vsevolod Alekseevich, Doctor of Technical Sciences (D. Sc.), Head of the department in Institute for Physics of Mining Processes National Academy Science of Ukraine (IPMP NAS of Ukraine), Dnipro, Ukraine, lod.vasytkivskyi@ukr.net

Mineev Sergey Pavlovich, Doctor of Technical Sciences (D. Sc.), Professor, Head of the department, Institute of Geotechnical Mechanics named by N. Polyakov of National Academy of Science of Ukraine (IGTM NASU), Dnipro, Ukraine, sergminee@gmail.com

Анотація. Сценарій руху метану і методи стимуляції його емісії з вугілля залежать не тільки від механічних властивостей вугілля в пласті, але і параметрів газової підсистеми, фазового стану метану, його розподілу в речовині вугілля. Тому визначення фазових станів метану, його обсягу та характеру розподілу в речовині вугілля залишається актуальним завданням і в наш час.

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 0,2-0,25 мм, метаном при температурі 300 К в камері високого тиску (4,5 МПа) протягом 10 діб. Вимірювання подальшої десорбції виробляли в посудину відомого об'єму. Реєстрація та візуальне спостереження кінетики заповнення судини відбувалося в режимі реального часу з інтервалом 0,65 с.

Для обробки експериментальних даних застосований новий метод аналізу, заснований на уявленні про характерному часу десорбції. Отримано інформацію про величину коефіцієнта ефективної дифузії D_{eff} і характер його зміни в ході десорбції. Виявлено, що зміна величини D_{eff} при десорбції відбувається в межах від 10^{-9} - 10^{-11} м²/с (антрацит) до 10^{-11} - 10^{-14} м²/с (довгополум'яне вугілля). Зміна параметра D_{eff} 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 представляють собою слабо впорядковані елементи вугільної речовини з низькою проникністю, а наявність в них метану призводить до утворень у вигляді углеметанового розчину.

Показано, що на відміну від інших видів дифузії, коефіцієнт фольмеровской дифузії з підвищенням температури, а, отже, глибини розробки зменшується. Зі зменшенням діаметра пор у вугіллі (з 12А до 9А) коефіцієнт фольмеровской дифузії змінюється майже в два рази. 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 стані в мезопорах. Порівняння кінетики транспорту метану і інертних газів показує, що на відміну від інших речовин, які мало сорбують гази, рух молекул зазначених газів реалізується у вигляді поверхневої дифузії в перехідних порах і мікропорах.

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

Abstract. Scenario of methane drifting and methods for stimulating its escape from coal depends not only on mechanical properties of coal in the stratum but also on parameters of gas subsystem, phase state of methane and its distribution in the coal matter. Therefore, determination of phase states of methane, its volume and pattern of its distribution in the coal matter is still a live problem.

Purpose of the research was to obtain information on methane distribution and mechanisms of methane drifting in coal blocks. Experimental base of the research was obtained by the authors data on kinetics of methane desorption from 9 coal samples with different levels of metamorphism. Experimental procedure included saturation of coal, crushed to fraction of 0.2-0.25 mm, by methane at temperature of 300 K in a high-pressure chamber (4.5 MPa) for 10 days. Subsequent desorption was measured in a vessel of known volume. Kinetics of the vessel filling was observed visually and registered in real time with interval of 0.65 s.

For interpreting the experimental data, a new analysis method based on typical time of desorption was applied. Information on the value of effective diffusion coefficient, D_{eff} , and on character of its change during desorption was obtained. It is found that value of the D_{eff} is changed during desorption within 10^{-9} - 10^{-11} m²/s (for anthracite) and up to 10^{-11} - 10^{-14} m²/s (for candle coal). Change of parameter D_{eff} by 2-3 orders with gas emission indicates a complex structure of coal blocks. Further analysis was carried out within the block model of the coal structure, in which blocks were weakly ordered elements of the coal substance with low permeability. Presence of methane in the block leads to formations in the form of coal-methane solution.

It is shown that, in contrast with other types of diffusion, coefficient of Volmer diffusion decreases with increase of temperature and, hence, depth of mining and changes as much as almost half with decrease of diameter of the coal spore (from 12A to 9A). It was found that decrease of volatile substance content in coal is accompanied by increased ordering of structure of its blocks and their permeability. Nature of methane distribution in the blocks was analyzed with assumption that the upper limit for the coefficient of solid-state diffusion does not exceed 10^{-12} m²/s. Data on percentage content of methane in solution and in mesopores in adsorbed state were obtained. Comparison of kinetics of methane and inertia gas drifting shows that, in contrast with other matters, which do not adsorb gases enough, molecules move in the form of surface diffusion in transition pores and micropores.

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

Стаття поступила в редакцію 24.01.2018

Рекомендовано к печати д-ром техн. наук В.Г. Шевченко