

дегазации шахт и промышленном освоении ресурсов метана угольных месторождений.

Объединение усилий ученых и специалистов наших стран, несомненно, позволит ускорить разработку эффективных технологий извлечения метана из газоносных угольных месторождений России и Украины.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малинникова О.Н. Условия образования угля при разрушении. – М. Горный информационно-аналитический бюллетень, МГТУ. №5, 2001. – С. 95-99.
2. Фролков Г.Д., Фролков А.Г. К вопросу о генезисе угольного метана. Уголь, №12, 2005. – С. 25-27.
3. Крейнин В.В., Сильверстов Л.К. К вопросу о происхождении метана угольных месторождений и способах его добычи: новая информация. Уголь, №7, 2004. – С. 52-55.
4. Труфанов В.Н., Гамов М.И., Рылов В.Г., Майский Ю.Г., Труфанов А.В. Углеводородная флюидизация ископаемых углей Восточного Донбасса. – Ростов-на-Дону: изд-во РГУ, 2004. – 272с.
5. Айруни А.Т. Теория и практика борьбы с рудничным газом на больших глубинах. – М.: Недра, 1981. – 335с.
6. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. – М.: Наука, 1987. – 310с.
7. Бобин В.А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура. Ротапринт ИПКОН АН СССР. – М., 1987. – 135с.
8. Малышев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айруни А.Т. Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 519с.
9. Кирюков В.В., Куц О.А., Новикова В.Н. Наноструктуры ископаемых углей – генераторы и коллекторы метана. Межведомственный сборник научных трудов. Геотехническая механика, вып. 53, Днепрпетровск, ИГТМ НАН Украины, 2005. – С. 65-72.
10. Бобин В.А. О свойствах каменного угля как природного наноматериала. Горный журнал, №4. 2005. – С. 27-30.

УДК 622.831:537.86

Д.т.н. А. Д. Алексеев, к.ф.м.-н. В. А. Васильковский,
асп. Н.А. Калугина (ИФГП НАН Украины)

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И КИНЕТИКА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ

Теоретично обґрунтовано новий метод аналізу кінетики десорбції метану з кам'яного вугілля. Застосування цього методу щодо трактування результатів експерименту дозволяє з'ясувати фазовий стан і, відповідно, механізми виходу газу (дифузія, фільтрація або їх суперпозиція).

PHASE STATES AND KINETIC DESORPTION OF METHANE FROM COAL

The new method of the analysis of kinetics of desorption of methane from coal is proved theoretically. Application of this method at treatment of results of experiment allows to find out the mechanism of an output of gas (diffusion, a filtration or their superposition).

Обзор литературы [1-5] показывает, что до сих пор идет дискуссия о механизмах десорбции и фазовых состояниях газа в углях. Считается, что в них, как и в других пористых материалах, возможны процессы фильтрации и диффузии, однако такое предположение не получило до сих пор убедительного экспериментального обоснования.

В данной работе мы изучали кинетику выхода метана из каменных углей методом десорбции в вакуумированный сосуд известного объема. Этот метод свободен от влияния влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. Методика подготовки образцов для исследований и устройство низкотемпературной десорбционной установки описаны ранее [6]. В качестве образцов были использованы угли шахты Коротченко - условное обозначение - Д; шахты Засядько - Ж; шахты Абакумова - Г; шахты Глубокая - Т₁; шахты им. Кирова - Т₂; шахты Коммунист - А.

Особенности компьютерной обработки экспериментальных данных и методика анализа эксперимента, предложенная в [6], позволяют выявить механизмы десорбции и характер кинетики выхода метана из каменных углей.

Чтобы выявить фазовые состояния и механизмы десорбции метана, мы оценивали влияние размера образца угля на скорость выхода газа. Такой подход оправдан, поскольку интенсивности диффузионного и фильтрационного потоков непосредственно связаны с размерами тела, в котором движется газ. Как показано в [6], наиболее информативной является оценка параметров характерной скорости релаксации α или времени релаксации τ нестационарной системы твердое тело - газ:

$$\alpha = 1/\tau = [\partial N_c(t)/\partial t]/N(t), \quad (1)$$

где $\partial N_c(t)/\partial t$ - скорость изменения количества газа в накопительном сосуде и $N(t)$ - количество газа в угле определяются графическим или компьютерным анализом кривой десорбции.

Теоретический анализ процессов диффузии газа из твердого тела и нестационарной ламинарной фильтрации газа в пористых телах дает одинаковую (квадратичную) зависимость α (или τ) от размера сплошного или пористого тела. В реальных опытах, как показано в работе [6], эта зависимость существенно отличается от квадратичной. Так, например, сравнение хода десорбции из гранул размером (0,2÷0,25)мм и (2,0÷2,5)мм показало, что характерное время выхода метана отличается не в 100 раз, а значительно слабее: в углях Ж, Г и Т₁ - $(\tau_{2,0}/\tau_{0,2}) \approx 3+4$; в углях марки Д - $(\tau_{2,0}/\tau_{0,2}) \approx 1$; в углях Т₂ - $(\tau_{2,0}/\tau_{0,2}) \approx 12$, а в антраците - А - $(\tau_{2,0}/\tau_{0,2}) \approx 25$.

Приблизиться к пониманию механизма выхода метана можно, если допустить, что каждая гранула угля состоит из более мелких образований - глобул, объем между которыми есть объем трещин и открытых пор (аналогично модели, предложенной в [1, 4]). Таким образом, глобула - это часть угля без трещин и открытых пор, а площадь поверхности всех глобул в грануле угля равна поверхности всех открытых транспортных каналов. То есть, глобулы можно рассматривать как результат иссечения «однородного» тела этими каналами. В этой модели диффузия угля происходит из малых частиц, средний размер которых не зависит от размера гранулы угля. Так как глобулы очень малы, их большая суммарная поверхность может обеспечить диффузионный газовый поток достаточной интенсивности.

Следствием такой модели должно быть отсутствие какой – либо корреляции между размером гранул угля и скоростью выхода газа, если пренебречь эффектом фильтрации в порах. Последнее возможно, если газ после диффузии поступает в широкие открытые поры. Десорбция метана из угля низкой степени метаморфизма (марка Д) по своему характеру близка к описанному случаю.

В антраците, наоборот, зависимость характерного времени десорбции τ от размера частиц наиболее сильная, однако объяснить ее (как и в углях Г, Ж, Т) одним механизмом – диффузией или фильтрацией – очевидно, невозможно.

Кинетику десорбции можно объяснить, если предположить, что в этих углях наряду с диффузией из глобул имеет место процесс фильтрации транспортными каналами, который «регулирует» скорость выхода поступающего из глобул газа.

Для обоснования этого предположения рассмотрим более детально процесс диффузии из глобулы с последующей фильтрацией газа открытыми порами и трещинами. Будем считать, что гранула угля радиуса R состоит из шарообразных образований – глобул, средний размер которых r_z значительно меньше R (рис. 1). Пространство между глобулами представляет собой фильтрационный объем, в который метан из глобул выделяется путем диффузии. В такой модели десорбции очевидным является условие равенства потоков газа, выделяемого путем диффузии – $[\partial N/\partial t]_d$ и – фильтруемого пуазейлевскими порами – $[\partial N/\partial t]_f$. Характерное время выхода газа из глобул $\tau^d = 1/\alpha^d = r_z^2/D_d$, где D_d – коэффициент диффузии будем считать неизменным по грануле угля. Наоборот, характерное время фильтрации $\tau^f = 1/\alpha^f = R^2/D_f = R^2\eta\gamma/\pi^2\kappa P_f(t)$ зависит от изменяющегося со временем давления газа P_f в фильтрационном канале и поэтому изменяется в широких пределах. Сброс давления газа P_f в фильтрационных порах при десорбции сопровождается уменьшением коэффициента фильтрации D_f , ослаблением интенсивности газового потока в фильтрационных каналах, в результате чего устанавливается баланс потоков диффузии и фильтрации, который выдерживается до окончания десорбции. Фаза десорбции, когда фильтруется газ, поступающий в поры вследствие его диффузии из глобул, будет предметом нашего анализа.

Таким образом, следует описать процесс десорбции газа из шарообразного пористого тела, равномерно заполненного источниками газа конечного размера. Для наглядности на рисунке схематично представлен характер распределения газа в угле, когда $[\partial N/\partial t]_d = [\partial N/\partial t]_f$. Концентрация газа в фильтрующей поре нелинейно зависит от расстояния так, что, согласно публикации [7],

$$n(t) = \frac{P_f(t)}{\beta m_o} \cdot \sin\left(\frac{\pi(R-x)}{2R}\right),$$

где $(R-x)$ – расстояние до поверхности гранулы.



Рис. 1

Концентрацию газа в глобуле формально разделим на две составляющие

$$C(x,t) = \Delta C(x,t) + C_1(x,t) = \nu \frac{\Delta P(x,t)}{\beta m_0} + \nu \frac{P_f(x,t)}{\beta m_0}.$$

Здесь $C_1(x,t)$ – концентрация молекул газа в глобуле, пропорциональная опорному давлению $P_f(x,t)$ в фильтрационном канале вблизи глобулы; $\Delta C(x,t)$ – вклад, равный различию концентраций метана в центре глобулы и на ее границе с фильтрационным каналом, растворимость $\nu = C(x,t) / n(x,t)$, а β и m_0 – коэффициент пропорциональности между давлением газа и его плотностью и масса молекулы метана, соответственно. Для приведения к унифицированной форме записи значений концентрации в глобуле и фильтрационном канале мы искусственно ввели параметр $\Delta P(x,t)$ давления идеального газа, которому соответствует $\Delta C(x,t)$ в глобуле.

Оценим характерное время десорбции τ^{des} при суперпозиции диффузионного и фильтрационного процессов. По аналогии с выражениями (1) запишем

$$\tau^{des}(t) = \frac{1}{\alpha^{des}(t)} = \frac{N_f(t) + N_1(t) + N_2(t)}{[\partial N(t) / \partial t]_{f,d}}, \quad (2)$$

где $N_f(t)$ – количество молекул газа в фильтрационных каналах гранулы угля; $N_1(t)$ и $N_2(t)$ – количество газа в глобулах, определяемое концентрациями $C_1(x,t)$ и $\Delta C(x,t)$ соответственно.

По причине ограниченного объема данной публикации, отметим только, что значения $N_f(t)$ и $N_1(t)$ определяются путем выделения в грануле угля шарового слоя радиуса x толщиной dx и последующего интегрирования по всему радиусу выражения $n(x,t) \cdot x^2 dx$. Выражение для фильтрационного потока находится как

частная производная от $N_f(t)$ по времени t , а значение $N_2(t)$ определяется из условия равенства потока диффузии из глобул и фильтрационного потока.

Используя значения параметров, составляющих выражение (2), находим характерное время десорбции $\tau^{dec}(t)$

$$\begin{aligned}\tau^{dec}(t) &= \frac{N_f(t) + N_1(t) + N_2(t)}{\left[\partial N_f(t) / \partial t\right]_f} = \\ &= \frac{\left[(4\pi A\gamma + 4\pi A\nu(1-\gamma) + \frac{\tau^d}{\tau^f(t)} A^2 \nu \gamma) \right] (P_f(t) \cdot R^3 / \beta m_0) e^{-\frac{t}{\tau^f}}}{(1/\tau^f(t))(4\pi A\gamma) (P_f(t) \cdot R^3 / \beta m_0) e^{-\frac{t}{\tau^f}}} = \\ &= \tau^f(t) \left(1 + \frac{\nu(1-\gamma)}{\gamma} \right) + \tau^d \frac{A\nu}{4\pi} = \tau^f(t)(W + U) + H\tau^d\end{aligned}$$

(здесь $W = 1$; $U = \frac{\nu(1-\gamma)}{\gamma}$; $H \approx 0,12\nu$).

То есть, характерное время десорбции есть линейная комбинация характерных времен фильтрации и диффузии.

В таблице приведены экспериментальные значения характерных времен десорбции метана из каменных углей с размером гранул 0,2+0,25мм и 2,0+2,5мм. На основе этих данных рассчитаны вклады в τ^{dec} диффузионного и фильтрационного процессов.

Уголь	$\tau^{dec}_{0,2, \text{мин}}$	$\tau^{dec}_{2,0, \text{мин}}$	$H\tau^d, \text{мин}$	$(W+U)\tau^f_{0,2, \text{мин}}$	$(W+U)\tau^f_{2,0, \text{мин}}$
Д	2900	3030	2898	1,3	130
Ж	1080	2940	1060	18,8	1880
Г	755	2060	742	13,2	1320
Т	66,6	204	65,2	1,4	140
Т	165	2000	146,5	18,5	1850
А	77	1620	61,4	15,6	1560

Видно также, что в материалах, где $\tau^f(W+U) \ll H\tau^d$, для гранул различного размера (R_1 и R_2) соотношение $\tau^{dec}_1 / \tau^{dec}_2$ будет близко к единице. И, наоборот, для случая, когда $\tau^f(W+U) \gg H\tau^d$ будем наблюдать

$$\lim_{\frac{H\tau^d}{(W+U)\tau^f} \rightarrow 0} \frac{\tau^{dec}_1}{\tau^{dec}_2} = \frac{\tau^f_1}{\tau^f_2} = \left(\frac{R_1}{R_2} \right)^2.$$

Таким образом, сравнивая ход десорбции газа из гранул, отличающихся размером, например, в 10 раз, мы можем получить времена десорбции,

отличающиеся от 1 до 100 раз, — в зависимости от того, какой механизм десорбции преобладает в данном материале.

Например, согласно нашему эксперименту, в антраците — $(\tau_1/\tau_2) \approx 25$, а в углях марок Ж и Г — $(\tau_1/\tau_2) \approx 3$. Следовательно, в последнем случае роль диффузионного механизма выхода газа значительно выше, чем в антраците.

Характер кривых десорбции показывает, что скорость десорбции метана в углях Д, Ж, Г и Т определяется их диффузионными характеристиками: время релаксации диффузионного процесса уменьшается при переходе от угля Д к углям Т и, соответственно, сокращается общее время десорбции.

В угле марки А зависимость t^{dec} от размера гранул в образцах наиболее сильная. Это явное свидетельство слабого влияния диффузионной составляющей десорбции (малом вкладе Ht^d). С другой стороны, если учесть, что антрацит сорбирует и наибольшее количество метана, то следует принять для него (в ряду всех исследованных нами углей) наиболее высокое значение растворимости ν и, следовательно, H . Этот факт указывает на очень малое характерное время диффузии в антрацитах.

В углях марок Д, Ж и Г имеет место противоположный случай: при низкой растворимости ν влияние диффузионного вклада Ht^d на ход десорбции велико, что может быть только в случае достаточно больших значений t^d . Наиболее ярко влияние диффузионного вклада можно наблюдать в углях марки Д, где вклад Ht^d настолько значителен, что фильтрационный эффект едва заметен. Слабая зависимость времени десорбции от размера гранул в углях Д позволяет грубо оценить величину t^d , считая, что в гранулах 0,2–0,25 мм характерные времена десорбции и диффузии близки — $Ht^d \approx t^{dec}$. Тогда, согласно эксперименту, 4, $Ht^d \approx t^{dec} = 3000$ минут. Если принять, что ν находится в пределах от 1 до 10^{-2} , то $t^d \approx 10^6 - 10^8$ сек. При размерах глобул меньше радиуса гранул — $r_{gl} < 10^{-4}$ м получаем: $D_d = (r_{gl}^2 / \tau^d) < (10^{-14} - 10^{-16})$ м²/сек. Такое значение D_d характерно для твердотельной диффузии.

В случае антрацита для образца с мелкими гранулами — $Ht^d < 70$ минут и, если учесть большую величину растворимости, то t^d здесь оказывается на несколько порядков меньше, чем в угле марки Д. Для антрацита этот факт трудно объяснить в рамках представлений о твердотельной диффузии, поскольку этот уголь имеет наибольшую плотность и следовало бы ожидать, наоборот, увеличения t^d . Это противоречие может быть снято, если предположить, что в антраците (и, частично, в угле — Т₂) наряду с твердотельной диффузией существует примесь диффузии кнудсеновского типа, то есть движение газа в мельчайших порах диаметром $\sim 10 - 1000$ Å. В последнем случае $t^{кнуд} \approx R^2 / D^{кнуд} = (3l_{пор}^2 / 2r_{пор}u) \approx 1 - 0,01$ сек, а $D^{кнуд}$ находится в пределах $10^{-6} - 10^{-8}$ м²/сек (принималось, что длина пор не превышала радиус гранулы, а средняя скорость молекул метана 10 м/сек.). Таким образом, примесь кнудсеновской диффузии может значительно уменьшить влияние диффузии на время десорбции газа из угля. Приведенные выше оценки носят качественный характер и в этой связи независимые измерения коэффициентов фильтрации, растворимости и открытой пористости были бы весьма интересны.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Василенко Т.А., Молчанов А.Н., Калугина Н. А. Массоперенос метана в угле, обусловленный совместной фильтрацией и диффузией. Физика и техника высоких давлений 2004, т. 14, № 3
2. Тимофеев Д.П., Нечаева Н.А. Об активированной кнудсеновской диффузии. Первая Всесоюзная конференция по теоретическим вопросам адсорбции. –М.: Наука, 1967
3. Петросян А.Э. Выделение метана в угольных шахтах. –М.: Наука, 1975, 188 с.
4. Желтов Ю.П., Золотарев П.П. О фильтрации газа в трещиноватых породах. – ПМТФ, 1962, №5
5. Алексеев А.Д., Зайденварг В.У., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. –М.: Недра, 1992, 183 с.
6. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Калугина Н.А. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля // Физико-технические проблемы горного производства. Донецк. 2005. –Вып.8. – с.9-21.
7. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.-Л.: ОГИЗ, 1947, 244 с.

УДК 553.94 (477.82/83)

Член-кор. НАН України М.І. Павлюк,
канд. геол.-мін. наук Є.С. Бартошинська,
канд. геол.-мін. наук С.І. Бик
(ІТТК НАН України)

ЗАЛЕЖНІСТЬ ГАЗОНАСИЧЕНОСТІ ВУГІЛЬНИХ ПЛАСТІВ ВІД РЕЧОВИННОГО СКЛАДУ ВУГІЛЛЯ І СТАДІЇ ЙОГО МЕТАМОРФІЗМУ

Газонасиченість угольних залежей обусловлена многими факторами, среди которых важнейшими являются вещественный состав угля, характер его преобразования в метаморфическом ряду, механическое состояние угольной массы. В работе рассматривается зависимость газонасичености угольных пластов от этих факторов.

DEPENDENCE OF GAS SATURATION OF COAL SEAMS UPON MATERIAL COMPOSITION OF COAL AND ITS METAMORPHISM INTENSITY

Gas saturation of coal seams is caused by many factors the most important of which are the material composition of coal, the character of its transformation in the metamorphic series, a mechanical state of the coal mass. In this report we have considered the dependence of gas saturation of coal seams upon these factors.

Формування газонасиченості вугільних покладів зумовлено багатьма чинниками. Важливе місце серед них займають петрографічні особливості вугілля і характер перетворення в процесі метаморфізму. Сучасна газонасиченість представлена (в залежності від стадії вуглефікації) в середньому на 85 % сорбованими газами, решта – вільні гази. Об'єм і склад газової суміші фіксуються певними інтервалами (порогами) метаморфічного ряду. Зростання у вугільних пластах кількості сорбованих газів починається практично з другого порогу вуглефікації – стадії III–IV (марки Ж–К) [1, 2].

Матеріалами для висвітлення поставленої проблеми слугували результати вуглепетрографічних і хроматографічних досліджень (лабораторії Інституту геології і геохімії горючих копалин НАН України) донецького середньокарбонового вугілля Донецько-Макіївського промислового району світ смолянів-