

**МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ИССЛЕДОВАНИЯ
ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ**

Описано експериментальні методики дослідження процесу метановиділення з викопного вугілля, що забезпечують вірогідність одержуваних результатів.

**METHODOLOGICAL CHARACTERISTICS OF THE STUDY OF
METHANE DESORPTION FROM FOSSIL COAL**

The experimental methods of studying the process of methane released from fossil coal to ensure the reliability of the results are described.

Ведение горных работ нарушает равновесное состояние в углепородном массиве, вследствие чего начинается процесс десорбции метана из нарушенного угольного пласта и отторгнутого угля. Интенсивность и продолжительность этого процесса определяется как состоянием и количеством метана, внедрённого в угольное вещество, так и параметрами пористо-трещиноватой структуры, присущей углю, и дополнительно сформированной при добыче угля трещиноватостью угольного массива.

Существующие теоретические представления, описывающие процесс десорбции метана из угля [1], основывающиеся на предположении о преобладании (ведущей роли) одного из механизмов массопереноса метана, - диффузии или фильтрации, - или учитывающие одновременно протекающие диффузию и фильтрацию, дают возможность с той или иной точностью рассчитать скорость десорбции и объём десорбирующегося газа. Однако принимая во внимание, что структура угольного вещества по своей природе далеко не идеальна и лишь достаточно приблизительно описывается существующими структурными моделями, используемыми в расчетах, а также изменчивость этой структуры в одном и том же угольном пласте, возникает необходимость в точном экспериментальном определении параметров десорбции метана из угля, отбираемого для анализа по мере ведения горных работ. Это особенно необходимо при нестабильности (склонности к выбросам) угольного пласта или при опасности его нарушения в результате действия различных горно-геологических и техногенных факторов.

Широко распространен ряд экспериментальных методов, позволяющих с достаточной степенью полноты и оперативности определить содержание метана в угле и параметры его десорбции. Это, прежде всего, гравиметрические методы, как самые доступные и широко применяемые, методы объёмной десорбиметрии и радиоспектроскопические методы (ядерный магнитный резонанс на протонах метана и воды). Соединение в одном приборе точных весов и системы установки и стабилизации температуры образца (термовесы или весы-влажмеры) позволяет исследовать кинетику десорбции флюидов из угля в широком диапазоне температур и автоматизировать процесс сбора и обработки информации с помощью компьютера, сопрягаемого с влажмером.

Исследования десорбции флюидов в вакуумируемый сосуд известного объёма позволяют получить точную информацию об объёмах выделяющегося газа с минимальными потерями на начальном этапе десорбции, которые возникают, например, за время перенесения исследуемого образца из устройства, где происходило насыщение его метаном, в измерительный узел (на весы или в приёмный контур спектрометра). Время, в течение которого выполняется эта операция, растягивается на минуты, когда как раз и происходит самая быстрая фаза десорбции. Метод объёмной десорбметрии [2] свободен от этого недостатка, поскольку насытителная капсула входит в состав экспериментальной установки и весь процесс десорбции после сброса избыточного давления, регистрируется исследовательским оборудованием.

Методы ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах ^1H позволяют при исследовании десорбции получать информацию об изменении характера массопереноса в угле на разных этапах десорбции, давая информацию о количестве и фазовом составе метана [3], коэффициентах диффузии флюидов в структурных образованиях угля и энергии активации диффузионного процесса [4 - 7].

При исследовании кинетики десорбции метана из угля необходимо учитывать тот факт, что ископаемые угли являются активными природными сорбентами [8]. Если оставить это без внимания, можно получить в некоторых случаях совершенно неверный результат, который не будет иметь ничего общего с изучаемым явлением метановыделения. Высушенные и дегазированные угли активно сорбируют влагу из окружающего воздуха. На рис. 1 показано как набирают влагу объёмные образцы углей марок «Д», «Ж» и «К» (все образцы имеют форму, близкую к цилиндрической с диаметром ≈ 10 мм и высотой 24-25 мм и массой – около 2 граммов). Как видим, имеют место серьезные различия в скорости и объеме влагопоглощения.

Такой активный процесс влагопоглощения может внести большую погрешность в экспериментальные результаты при использовании оборудования не изолированного от окружающей среды. Это и весы, особенно когда исследуются не термоактивированные процессы (идет конкурирующий процесс с набором массы исследуемым образцом (рис. 2)) и спектрометры ЯМР (когда образец находится в негерметичной капсуле или используется неизолированный от атмосферы приёмный узел спектрометра (рис. 3)).

Сорбция влаги может оказывать влияние на эксперименты по термоактивированной десорбции метана, когда эксперимент приходится проводить в несколько этапов с перерывами в нагревании. На рис. 4 показана кривая десорбции метана из антрацита, когда при выключении термовесов наблюдался рост массы образца за счет сорбции влаги на поверхности и в крупной пористости образца.

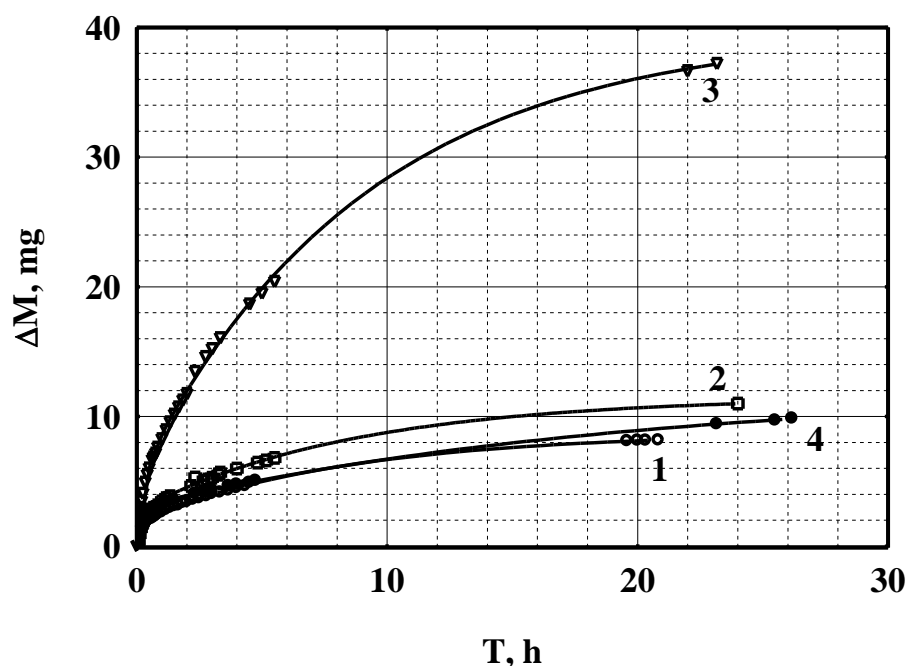
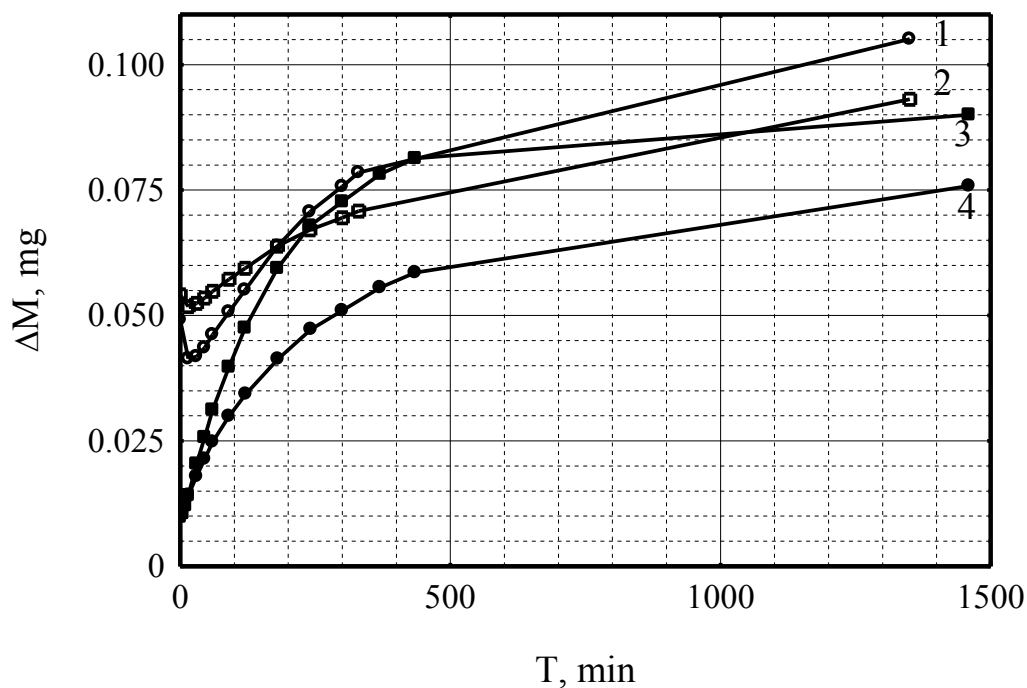


Рис. 1 - Набор влаги объёмными образцами углей за первые сутки:
 1 - Марка «Ж», пласт l_1 , шахта им. А.Ф. Засядько; 2 - Марка «К», пласт «Толстый», шахта им. Ф.Э. Дзержинского; 3 - Марка «Д», пласт l_4 , шахта «Трудовская»; 4 - Марка «Ж», пласт h_6 , шахта им. А.А. Скочинского

От этого недостатка свободен по своей природе только объёмный метод, поскольку десорбция метана ведётся в вакуумируемый закрытый сосуд, а все узлы установки герметично соединены.

Наблюдаемое явление требует внесения изменений в традиционную методику сорбционных экспериментов. Самым надёжным способом устранения паразитного эффекта в данном случае является изолирование рабочего узла экспериментальной установки от окружающей атмосферы. Для этого нами была изготовлена измерительная головка, сопрягаемая с радиоспектрометрами ЯМР, которая одновременно является и насытителем капсулой для исследуемого образца. Она рассчитана на давления насыщения до 25 МПа.



1 - пласт m_3 , шахта «Абакумова», фракция $0,4 \div 0,5$ мм; 2 - пласт m_3 , шахта «Абакумова», фракция $2,0 \div 2,5$ мм; 3 - пласт m_3 , шахта «Трудовская», фракция $0,4 \div 0,5$ мм; 4 - пласт m_3 , шахта «Трудовская», фракция $2,0 \div 2,5$ мм

Рис. 2 - Экспериментальные кривые десорбции метана из угля, полученные весовым методом на открытых весах:

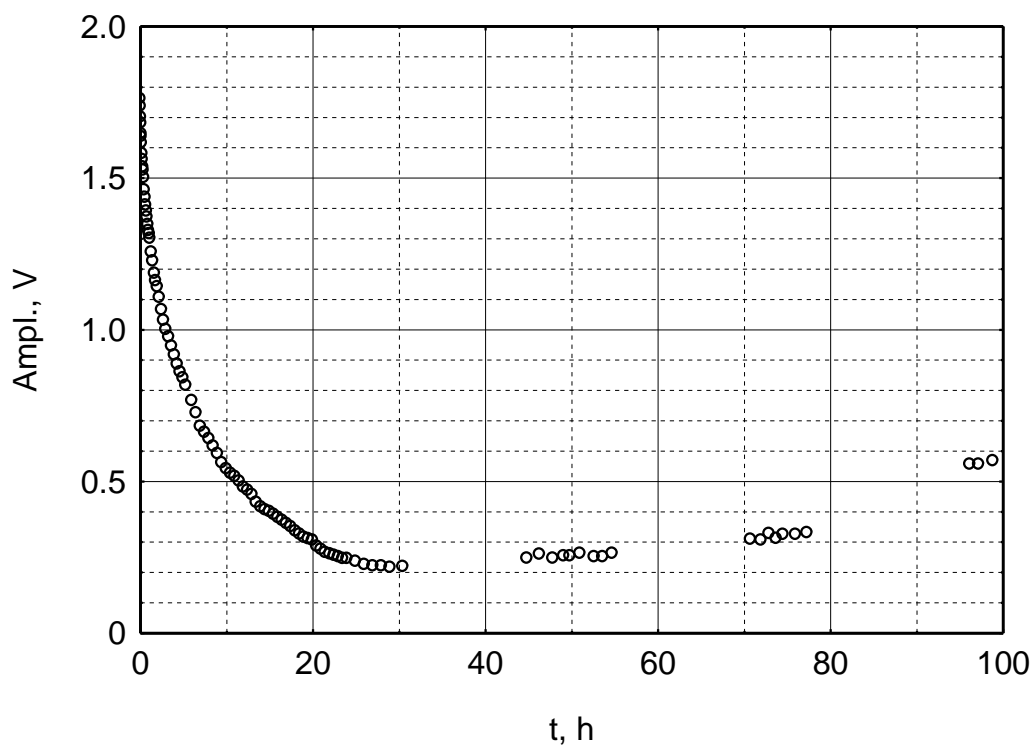


Рис. 3 - Изменение амплитуды спектральной линии сорбированного метана в объемном образце угля марки «Д» при десорбции после разгерметизации приёмного контура спектрометра

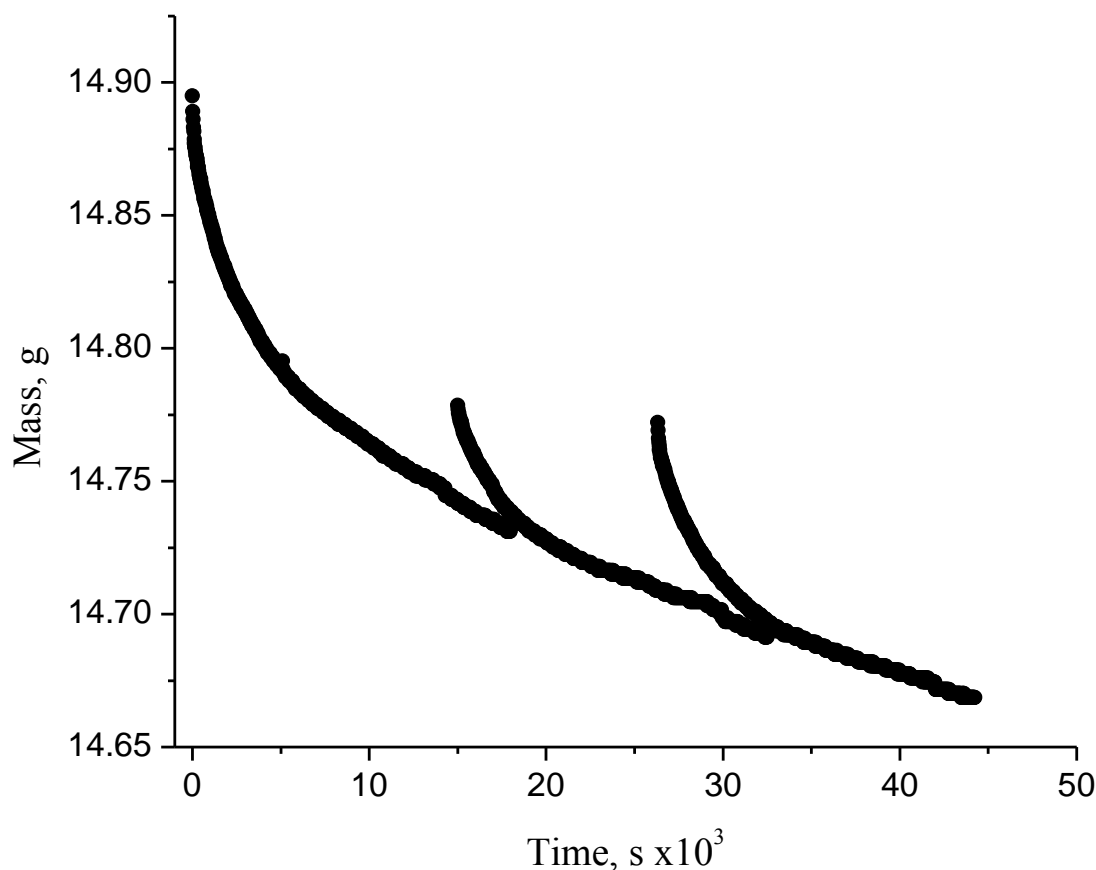


Рис. 4 - Изменение массы метанонасыщенного антрацита на влагомере (40 °С)

Подготовленный угольный образец помещается в контур спектрометра, расположенный в головке, затем вакуумируется и насыщается метаном под необходимым давлением. Перед проведением исследования десорбции метана, измерительная головка устанавливается в спектрометр, избыточное давление метана сбрасывается в атмосферу, а сама головка подключается к предварительно вакуумированной балластной ёмкости, объём которой намного больше объёма метана могущего выделиться из исследуемого образца за всё время проведения эксперимента.

К сожалению, аналитические весы и весы-влагомеры, как правило, не рассчитаны на проведение экспериментов с изоляцией от атмосферы и, особенно, для эксплуатации в условиях высоких газовых давлений. Поэтому избежать хотя бы частичного контакта исследуемого образца с влажным атмосферным воздухом весьма затруднительно. Следовательно, необходимо учитывать факт сорбции атмосферной влаги при интерпретации результатов эксперимента. Для этого нами проводится дополнительный эксперимент, для которого берётся половина подготовленного к насыщению угля. Пока первая половина образца насыщается метаном, вторая сохраняется в вакуумированном эксикаторе, что исключает контакт угля с атмосферой. При вскрытии насытителной капсулы в начале исследования десорбции метана из первой по-

ловины образца, вторая половина изымается из эксикатора и на ней получают зависимость сорбции влаги данным угольным образцом от времени в тех же условиях (влажность, температура), что и для основного эксперимента. Полученная зависимость используется при математической обработке результатов десорбции метана из исследуемого угля, когда из суммарной зависимости, содержащей вклады от десорбирующегося метана и сорбирующейся влаги, вычитается вклад от сорбирующейся влаги.

Когда по каким-то причинам проведение такого дополнительного эксперимента не возможно, удовлетворительные результаты даёт аппроксимация искаженной экспериментальной зависимости выражением вида:

$$y = a \cdot \exp(-t/b) + c \cdot [1 - \exp(-t/d)],$$

где a и c - амплитудные коэффициенты, определяющие количество метана и воды, b - характерное время десорбции метана из угольного образца, d - характерное время сорбции атмосферной влаги угольным образцом, t - время эксперимента.

Первое слагаемое в правой части данного выражения описывает десорбцию метана, второе - сорбцию атмосферной влаги. Применяя такую аппроксимацию необходимо иметь в виду принятые модели сорбции и десорбции соответствующих флюидов, когда описываемые процессы могут являться суммой двух и более процессов, протекающих с разными интенсивностями и скоростями. На рис. 5 приведен пример аппроксимации, когда лучшие результаты даёт описание сорбции атмосферной влаги данным образцом суммой двух слагаемых.

Первое из них с характерным временем сорбции 30,7 мин описывает процесс сорбции влаги на поверхности и в крупной пористости образца, а второе с характерным временем сорбции 641 мин описывает заполнение влагой пор малых размеров.

Естественно, для наглядности объяснения сути паразитного эффекта были выбраны примеры (рис. 2 - 4) с очень сильным его проявлением. Чаще всего сорбция атмосферной влаги метанонасыщенным образцом не так явно отражается на результатах исследования десорбции метана. Однако добиться корректности постановки эксперимента и правильно трактовать его результаты можно лишь используя оборудование и приёмы обработки результатов описанные выше.

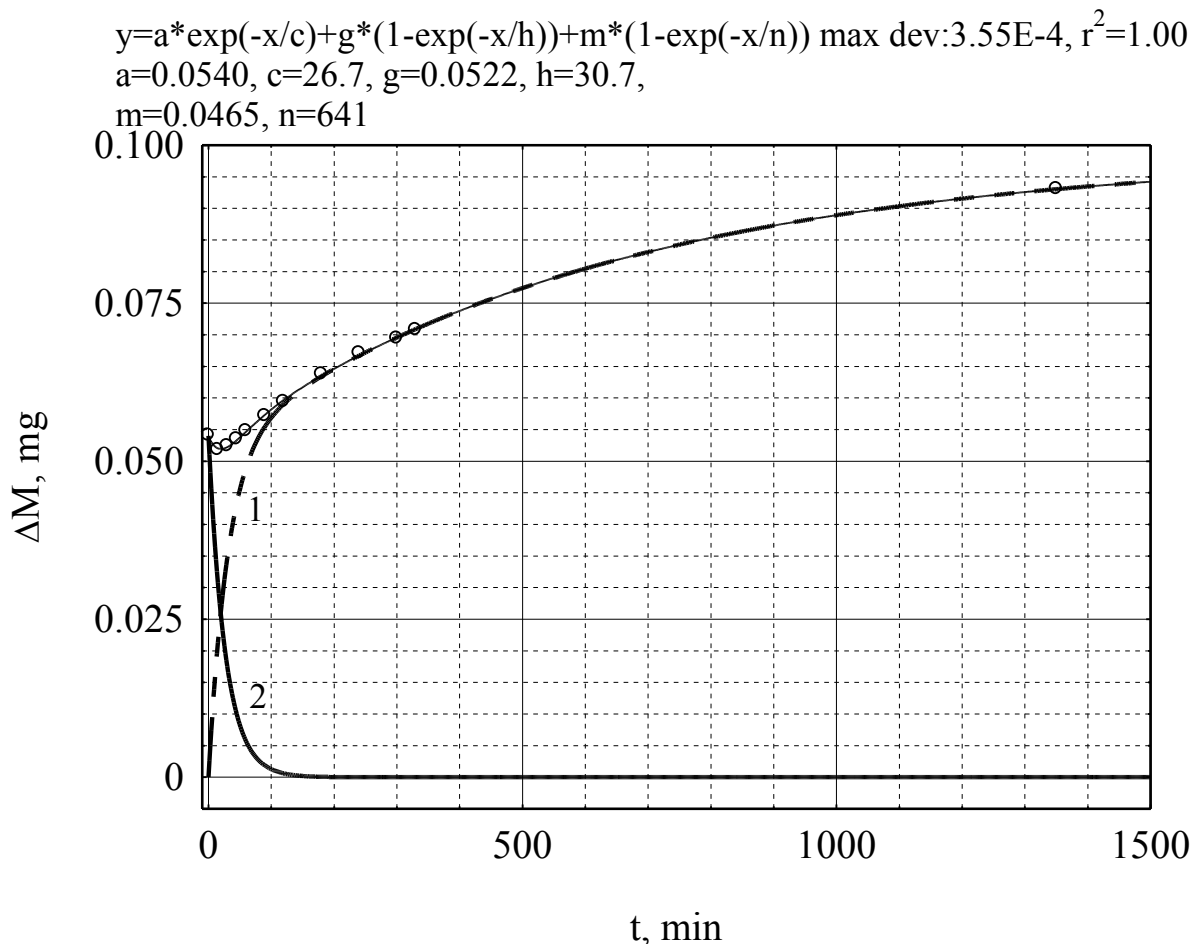


Рис. 5 - Аппроксимация экспериментальной зависимости десорбции метана из образца угля пласта m_3 , шахты им. «Абакумова» (фракция 0,4 ÷ 0,5 мм) искаженной сорбцией атмосферной влаги. Точки - эксперимент, линии - расчет:
 1 - сорбция атмосферной влаги; 2 - десорбция метана

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов / А.Д. Алексеев. - Київ. : НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2010. - 424 с.
2. Алексеев А.Д. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля / А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина // Физико-технические проблемы горного производства. Донецк. 2005. - Вып. 8. - С. 9 - 21.
3. Алексеев А.Д. Обоснование методики определения количества и фазового состояния метана в углях методом ЯМР / А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков, Т.А. Василенко [и др.] // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю – 2005. - №1. – С. 171 - 177.
4. Алексеев А.Д. Возможности ЯМР в исследовании физических процессов в ископаемых углях / А.Д. Алексеев, Е.В. Ульянова, Т.А. Василенко // Успехи физических наук. – 2005. – Т. 175, № 11. – С. 1217 - 1232.
5. Василенко Т.А. Исследование структуры ископаемых углей методом ЯМР-спектроскопии / Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий [и др.] // Физика и техника высоких давлений. - 2008. - Т. 18, № 2. - С. 128 - 136.
6. Алексеев А.Д. Использование методов ЯМР при исследовании подвижности метана в объеме пор ископаемого угля / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов [и др.] // Физика и техника высоких давлений. - 2009. - Т. 19, № 4. - С. 117 - 128.
7. Алексеев А.Д. Температурная зависимость диффузионных процессов в пористых средах: подвижность метана в углях / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А. К. Кириллов [и др.] // Физика и техника высоких давлений. – 2010. - Т. 20, № 3. - С. 143-153.
8. Тарасевич Ю.И. Адсорбционные свойства природного пористого угля / Ю.И. Тарасевич, В.С. Рак // Коллоидный журнал. - 1998. - Т. 60, № 1. - С. 84 - 88.

