

2. Углеродный массив Донбасса как гетерогенная среда /А. Ф. Булат, Е. Л. Звягильский, В. В. Лукинов [и др.]. – К. : Наук. думка, 2008. – 411 с.
3. Эттингер И. Л. Газоёмность ископаемых углей / Эттингер И. Л. – М. : Недра, 1969. – 223 с.
4. Лидин Г. Д. Учение о газах угольных месторождений СССР / Г. Д. Лидин. – М. : Недра, 1968. –72 с.

УДК 622.537.86

Чл.-корр. НАН Украины А. Д. Алексеев,
д. ф.-м. н., проф. Э. П. Фельдман,
д.т.н. Т. А. Василенко,
к.ф.-м. н. А. Н. Молчанов, к.ф.-м. н. Н. А. Калугина
(ИФГП НАН Украины)

ЭМИССИЯ МЕТАНА ИЗ ПРИРОДНЫХ УГОЛЬНЫХ НАНО - И МЕЗОСТРУКТУР

У роботі розглянуто характер десорбції метану з вугільної речовини за рахунок фільтрації і твердотільної дифузії. У рамках запропонованої моделі масопереносу метану побудовані асимптотики для великих і малих часів, що виражають залежність від часу концентрації газу, та проведено порівняння експериментальних даних з результатами чисельного розрахунку.

METHANE EMISSIONS FROM NATURAL CARBON NANO - AND MESOSTRUCTURES

The paper considers the nature of the desorption of methane from the coal substance by filtration and solid-state diffusion. Under the proposed model of mass transfer of methane to construct asymptotic for large and small times, expressing the time dependence of gas concentration, and a comparison of experimental data with results of numerical calculation

Уголь может быть отнесен к категории твердых тел, имеющих многомасштабную нано-, микро- и макроструктуру с разветвленной внутренней поверхностью фрактального типа. Поэтому подробное описание его структуры требует привлечения аппарата геометрической статистики. Мы же воспользуемся оговоренным описанием. Оно состоит в следующем.

В угле имеется система пор, трещин, каналов, сообщающихся с внешней поверхностью образца (куска, гранулы). Вся эта система называется фильтрационным объемом и в этой системе метан находится в газообразном состоянии. Метан попадает в уголь либо в результате природных процессов, либо искусственно нагнетается под давлением. Фрагменты (блоки) угольного вещества как бы омываются фильтрационным объемом. Эти фрагменты, весьма малые по сравнению с размером гранулы (т.е. отторгнутого от массива куска угля), в свою очередь обладают наноструктурой, основу которой составляют закрытые поры, т.е. те, которые не сообщаются каналами с поверхностью фрагмента. В закрытых порах метан также находится в газообразном виде. В тело фрагмента метан входит в виде твердого раствора. По нашему представлению [1], центрами сорбции молекул метана является алифатика угля. В этих местах угольного вещества из-за удлинения С-Н и С-С связей возможно появление дипольных моментов. Поэтому связь молекулы метана с такой структурой не является чис-

то ван - дер - ваальсовой, т.е. обусловленной взаимно наведенными дипольными моментами. Здесь один из взаимодействующих дипольных моментов уже сформирован и он наводит дипольный момент у молекулы CH_4 . Такая связь является промежуточной между диполь - дипольной и ван - дер - ваальсовой и, соответственно, характеризуется энергией связи гораздо большей, чем ван - дер - ваальсова. В ароматическую, графитоподобную часть угля, метан не входит в виду того, что диаметр молекулы метана превосходит межплоскостное расстояние в графите. Кроме того, метан может сорбироваться на поверхности фрагментов.

В нетронутом природном угольном массиве метан распределяется таким образом, чтобы его химический потенциал был однороден вдоль массива. Как следствие, обычно давление и плотность метана в фильтрационном объеме и в закрытых порах одинаковы во всех участках массива. Концентрация же метана в теле фрагмента определяется при заданной температуре изотермой сорбции. Чаще всего речь идет об изотерме Генри – Ленгмюра и обычно дело сводится к пропорциональности концентрации давления (плотности) метана. Коэффициент пропорциональности между концентрацией метана в теле фрагмента и плотностью газообразного метана носит название растворимости. Она определяется температурой, энергией связи (энтальпией растворения) и количеством центров сорбции. Для большинства марок угля при комнатной температуре растворимость, открытая и закрытая пористость таковы [2, 3], что преобладающая часть метана находится в теле фрагментов и в закрытых порах. Давление метана в нетронутом угольном массиве может достигать нескольких МПа.

Если отторгнутые от массива куски угля поместить в закрытую предварительно откачанную емкость, то метан будет выходить в емкость до тех пор, пока давление в сосуде не сравняется с его давлением в угле (точнее, в фильтрационном объеме угля). Можно проводить эксперимент, насыщая уголь метаном под давлением, после чего следить за десорбцией метана в замкнутый сосуд. Измерения скорости поступления метана из угля в сосуд и равновесного давления метана позволяет, как мы увидим далее, путем сравнения с построенной нами теорией, определить, или хотя бы оценить физические характеристики сорбции метана угольными структурами.

Трудность теоретической постановки указанной кинематической задачи состоит в том, что нужно предложить физический механизм массопереноса метана в угольном материале. Нано - и микромасштабная структуры угля таковы, что массоперенос на малых масштабах реализуется по механизму диффузии, а на больших – по механизму фильтрации. Поэтому в предлагаемой работе мы развиваем двухвременную модель, согласно которой внутри фрагмента, т.е. на наномасштабах, массоперенос происходит путем твердотельной диффузии, а вынос метана за пределы гранулы идет путем фильтрации газа по системе микроканалов. Связь этих двух процессов осуществляется за счет подпитки фильтрационного объема метаном, выходящим в этот объем из фрагментов.

Разумеется, в реальных образцах угля представлен целый спектр масштабов структуры и поэтому реальный процесс истечения характеризуется несколькими временными масштабами. Двухвременная модель – простейшая из тех, которая

учитывает наличие принципиально разных физических механизмов массопереноса метана. К тому же использование весьма ограниченного набора параметров позволяет получить кинетические кривые в простом и прозрачном математическом представлении, допускающем прямое сопоставление с результатами сорбционных экспериментов.

Мы будем изучать десорбцию метана из кусков угля, помещенных в закрытую вакуумированную емкость. Суммарный объем, занимаемый углем, обозначим V_c , а объем оставшейся свободной от угля части сосуда - V_f . Вообще говоря, куски угля отличаются друг от друга по своим размерам. Очевидно, что время выхода метана из отдельного куска зависит от его размера. Поэтому в общем случае характерное время заполнения закрытого резервуара объемом $V=V_f+V_c$ зависит от распределения гранул (кусков) угля по размерам. В нашей модели мы рассматриваем упрощенный случай, когда все куски угля являются шарами одинакового радиуса L . В модели предполагается, что гранула состоит из отдельных фрагментов – сфер одинакового радиуса R - «погруженных» в систему сообщающихся со свободным объемом V_f пор, трещин и каналов. Метан в этой системе (фильтрационном объеме) находится в газообразном состоянии и характеризуется плотностью ρ (м^{-3}), зависящей в процессе десорбции, как от координат, так и от времени. Можно с равным правом характеризовать метан в фильтрационном объеме его давлением P , поскольку температура считается фиксированной (изотермическая десорбция). Газ будем считать идеальным. Заметим, что размер фрагментов всегда на порядки меньше размеров гранул, $R \ll L$. Отношение γ_o фильтрационного объема к объему гранулы называют открытой пористостью. Обычно γ_o порядка нескольких процентов. Внутри каждого фрагмента располагаются закрытые поры, не сообщающиеся каналами с интерфейсом фрагмента. Суммарный объем закрытых пор в расчете на единицу объема угля (закрытая пористость) обозначается буквой γ .

В теле фрагмента метан образует твердый раствор с концентрацией c , зависящей в процессе десорбции от координат и времени. Предполагается, что в начальный момент (момент загрузки угля в сосуд) плотность метана в фильтрационном объеме равна ρ_0 и газ равномерно распределен по объему каждой из гранул. Концентрация же сорбированного в твердом растворе (теле фрагмента) метана подчиняется закону Генри, растворимость метана в угле v .

Рассмотрим модель, построенную с учетом того, что значительная часть сорбированного углем метана находится в закрытых порах и в твердом растворе. Будем использовать известную блочную модель пористой структуры ископаемых углей [4].

Вся масса угля разбита соединяющимися между собой трещинами и макропорами (их объем будем называть фильтрационным) на отдельные структурные элементы – блоки. Блоки содержат поры, не связанные с фильтрационным объемом. Это закрытая пористость. В равновесном состоянии общее количество метана в угле включает в себя газ, находящийся в фильтрационном объеме, газ в закрытых порах в блоках и газ, находящийся в блоках в твердом растворе. При нарушении равновесного состояния (например, при возникновении зоны разгрузки), происходит истечение метана из фильтрационного объема, и при этом возникает приток его к трещинам из

блоков путем твердотельной диффузии в блоках. Таким образом, мы имеем два процесса: ведущий – фильтрация газа в трещинах и макропорах, подчиняющаяся обычному закону Дарси, и ведомый – приток газа в фильтрационный объем из блоков путем твердотельной диффузии в блоках.

Основной интерес представляет зависимость $n(t)$, именно эта величина, как правило, измеряется в эксперименте. Поскольку уравнения задачи и граничные условия к ним линейны, и уравнения – первого порядка по времени, то задача решается методом преобразования Лапласа по времени [5, 6]. Условимся измерять время в единицах $\frac{R^2}{D_{eff}}$ (характерное время диффузии метана во фрагментах).

Введем также следующие обозначения:

$$a \equiv \frac{L}{R} \sqrt{\frac{D_{eff}}{D_f}}, \quad g \equiv \frac{V_f}{V_c}$$

Разумеется, то, что то же соотношение связывает равновесное давление газа в сосуде с его исходным давлением в угле. Обычно имеется возможность независимого измерения P_0 , а также открытой и закрытой пористости.

Предварительные физические соображения приводят к убеждению, что кинетика истечения метана из угля определяется соотношением времен фильтрации $t_f = \frac{L^2}{D_f}$ и диффузии $t_d = \frac{R^2}{D_{eff}}$. Параметр a представляет собой квадратный

корень из отношения этих времен: $a \equiv \sqrt{\frac{t_f}{t_d}}$.

Большую актуальность представляет случай $t_f \ll t_d$, т.е. $a \ll 1$, поскольку коэффициент фильтрации на 8÷10 порядков или даже больше превышает коэффициент диффузии и это соотношение коэффициентов не компенсируется соотношением размеров гранул и фрагментов.

Ясно, что в этом случае за времена $\sim t_f$ произойдет выход метана из фильтрационного объема угля и только затем, за гораздо большие времена $\sim t_d$, произойдет выход метана из фрагментов. Итак, в случае $a \ll 1$ время выхода основной части метана, т.е. той, которая находится во фрагментах, по порядку совпадает с диффузионным временем, а не с малым временем фильтрации. За это малое время выходит лишь «быстрый» метан, который составляет лишь несколько процентов от всего количества метана. Выход «быстрого» метана иногда создает иллюзию того, что путем фильтрации вышел уже весь метан, хотя в действительности еще почти весь метан остается в угле.

Оценки времен выхода метана из угля справедливы для любых соотношений $\frac{V_f}{V_c} = g$. Исключение составляет лишь случай $g \ll \gamma_0$, когда время выхода порядка g^2 .

Однако на практике последний случай встречается крайне редко. На рис. 1 мы представили этапы зависимости концентрации газа в свободном объеме от времени, т.е. этапы кинетической кривой десорбции. Рис.1 наглядно демонстрирует, что на на-

чальном этапе концентрация (и давление) в резервуаре возрастает чрезвычайно быстро, по закону $t^{1/2}$. На промежуточном этапе рост давления происходит также по закону $t^{1/2}$, но коэффициент пропорциональности становится на порядки меньше.

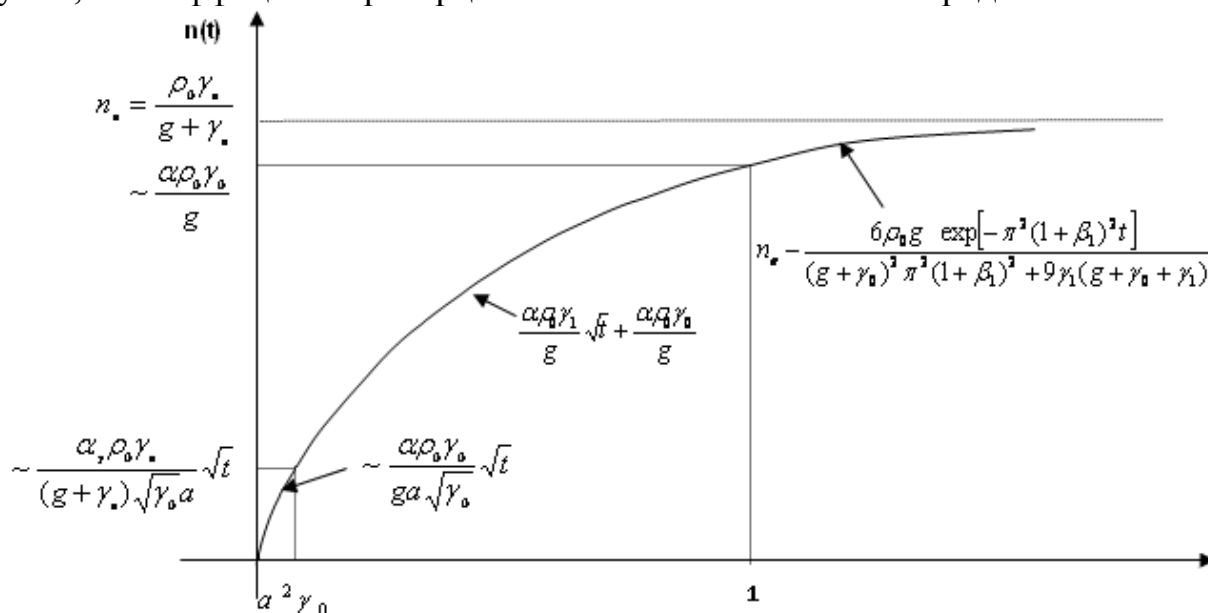


Рис.1 – Этапы зависимости концентрации газа в свободном объеме от времени (кинетическая кривая десорбции)

На заключительном этапе, на временах, превышающих время диффузии метана через фрагмент, происходит экспоненциальное приближение давления метана к равновесному значению.

Имеющиеся в нашем распоряжении экспериментальные кинетические кривые также четко описывают три этапа десорбции и в некоторых случаях позволяют достаточно надежно оценить времена диффузии и фильтрации, а по ним определить и указанные выше физические параметры угля, определяющие процесс и результаты его десорбции.

Исходя из предложенной выше модели, был выполнен расчет газовыделения из углей с пористой структурой, сходной со структурой углей марок Д и К. Было выполнено экспериментальное исследование десорбции метана на образцах нескольких марок углей. Экспериментальные результаты для марок Д и К приведены на рисунке 2. Там же приведены результаты теоретического расчета суммарного выхода метана из углей данных марок.

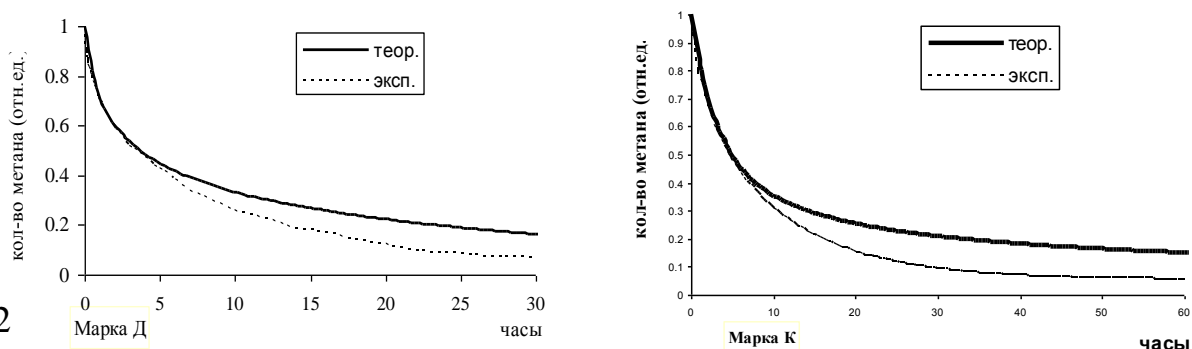


Рис. 2 – Десорбция метана из углей марок Д и К

Была разработана методика определения остаточного количества метана в образце угля, основывающаяся на временной зависимости параметров спектров ЯМР от водорода, входящего в состав метана, сорбированного углем. Измерения выполнены на автодинном спектрометре ЯМР.

Экспериментальные образцы предварительно высушивались и дегазировались по стандартным методикам. Затем они насыщались метаном под давлением 150 атм. Метанонасыщенные образцы помещались в приемный контур спектрометра. Далее записывалась последовательность спектров ЯМР в течение 100 – 120 часов. Из этой последовательности, после математической обработки, восстанавливались зависимости от времени амплитуды компоненты спектра, относящейся к метану, внедренному в структуру угля.

Как видно из рисунка 2, наилучшее соответствие теории и эксперимента наблюдается на начальном участке десорбции.

По мере увеличения времени десорбции наблюдается некоторое расхождение хода экспериментальных кривых с результатами теоретического расчета. Этот факт, на наш взгляд, связан с большим количеством параметров системы уголь-газ и может быть объяснен неточностью выбора этих параметров для описания конкретной структуры. Параметры эти в большинстве случаев определяются достаточно сложно, а полученные значения зачастую оказываются весьма приблизительными. Большое количество параметров, характеризующих исследуемую структуру, и значительные разбросы в их определении приводят к расхождению теории и эксперимента. В целом же наблюдается удовлетворительное соответствие теории и эксперимента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. 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.
2. Alexeev A. D. Closed porosity in fossil coals / A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko, E. V. Ulyanova // *Fuel*. – 1999. – V. 78, N. 6. – P. 635 – 638.
3. Alexeev A. D. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals / A. D. Alexeev, E. P. Feldman, T. A. Vasilenko // *Fuel*. – 2000. – Vol. 79, N. 8. – P. 939 - 943.
4. 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.
5. Фельдман Э. П. Истечение метана в замкнутый резервуар: роль явлений диффузии и фильтрации / Э. П. Фельдман, Т. А. Василенко, Н. А. Калугина // *Физика и техника высоких давлений*. – 2006. – том 16, № 2. – С. 92 – 107.
6. Alexeev A. D. Methane desorption from a coal-bed / A. D. Alexeev, E. P. Feldman, T. A. Vasilenko // *Fuel*. – 2007. – Vol. 88, N. 16. – P. 2574 – 2580.