

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ И МЕХАНИЗМЫ ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ

**к.ф.-м.н. Васильковский В.А., к.ф.-м.н. Молчанов А.Н., вед. инж.
Калугина Н.А. (ИФГП НАН Украины)**

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 MECHANISMS DESORPTION OF METHANE FROM COAL

Vasilkovsky V.A., Molchanov A.N., Kalugina N.A.

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).

Каменный уголь представляет собой твердую пористую среду неоднородную по химическому составу, плотности и трещиноватости. Сложная уникальная структура угля не только затрудняет системный анализ его свойств, но и является естественным препятствием в многочисленных попытках выявить особенности кинетики десорбции газа каменных углей. В итоге, как следует из литературы [1-5], до сих пор дискутируется вопрос о механизмах десорбции и фазовых состояниях газа в углях.

Известны два основных механизма выхода метана из угля: фильтрация газа открытыми порами, трещинами и выход молекул этого газа из твердого раствора или закрытых пор путем твердотельной диффузии. Возможность использования моделей таких механизмов основана только на общих физических представлениях о десорбции без какого-либо экспериментального обоснования. Попытка устранить этот пробел с помощью новой методики анализа экспериментальных данных – цель данной работы.

Мы изучали кинетику выхода метана из каменных углей методом десорбции в вакуумированный сосуд известного объема. Этот метод свободен от влияния влажности воздуха и позволяет прово-

дить измерения процесса десорбции длительное время. Методика подготовки образцов для исследований и устройство низкотемпературной десорбционной установки описаны ранее в [6]. В качестве образцов были использованы угли шахты им. Коротченко – условное обозначение – Д; шахты им. Засядько – Ж; шахты им. Абакумова – Г; шахты Глубокая – Т₁; шахты им. Кирова – Т₂; шахты Коммунист – А.

Чтобы выявить фазовые состояния и, соответственно, механизмы десорбции метана, мы оценивали влияние размера образца угля на скорость выхода газа. Такой подход оправдан, поскольку интенсивности диффузионного и фильтрационного потоков зависят от размера тел, в которых 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 [7-8]. 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 рас-

смаатривать как результат иссечения «однородного» тела этими каналами. В этой модели диффузия метана 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. Ввиду неоднородной структуры угля, все используемые ниже параметры имеют смысл их средних значений.

Будем считать, что гранула угля радиуса R состоит из шарообразных образований – глобул, размер которых r_{zt} значительно меньше R . Пространство между глобулами представляет собой фильтрационный объем, в который метан из глобул выделяется путем диффузии. В такой модели десорбции очевидным является тезис: в определенный момент времени установится баланс потоков газа, выделяемого путем диффузии – $[\partial N/\partial t]_d$ и фильтруемого пуазейлевскими порами – $[\partial N/\partial t]_f$. Характерное время фильтрации определяется вязкостью η газа, открытой пористостью γ и проницаемостью k угля, а также зависит от давления газа $P_f(t)$ в фильтрационном канале [8]:

$$\tau^f(t) = R^2 / D_f(t) = R^2 \eta \gamma / \pi^2 k P_f(t).$$

При десорбции с уменьшением давления P_f происходит изменение (рост) значения τ^f . Характерное время выхода газа из глобул $\tau^d(t) = r_{2l}^2/D_d$, в общем случае также есть функция времени t вследствие дисперсии размера глобул и коэффициента диффузии D_d по грануле угля. Сброс давления газа P_f в фильтрационных порах при десорбции сопровождается уменьшением параметра фильтрации D_f , ослаблением интенсивности газового потока в фильтрационных каналах, в результате чего возникают условия для баланса 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.

Концентрация газа в фильтрационном канале нелинейно зависит от расстояния так, что, согласно публикации [8],

$$n(x,t) = n_0(t) \cdot \sqrt{\sin\left(\frac{\pi(R-x)}{2R}\right)} = \frac{P_f(t)}{\beta m_0} \sqrt{\sin\left(\frac{\pi(R-x)}{2R}\right)},$$

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

Концентрацию газа в глобуле формально разделим на две составляющие

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

Здесь $C_1(x,t)$ – концентрация молекул газа в глобуле, пропорциональная, согласно закону Генри, 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; $v = C(x,t)/n(x,t)$ – растворимость; β – коэффициент пропорциональности между давлением газа и его плотностью; m_0 – масса молекулы метана.

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

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

Физика угля и горных пород

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.

Выражение для $N_f(t)$, как и $N_1(t)$, найдем, выделив шаровой слой радиуса x и толщиной dx , и, затем, интегрируя по радиусу гранулы. В результате получаем

$$\begin{aligned} N^f(t) &= \frac{P_{0f}(t)}{\beta m_o} \gamma 4\pi \int_0^R x^2 \sqrt{\sin\left(\frac{\pi(R-x)}{2R}\right)} dx = \\ &= 4A\pi\gamma R^3 \left(P_{0f}/\beta m_o\right) e^{-\frac{t}{\tau^f}}, \end{aligned} \quad (3)$$

$$N_1(t) = 4A\pi \cdot v(1-\gamma)R^3 \left(P_{0f}/\beta m_o\right) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^f}}. \quad (4)$$

Коэффициент $A \approx 0,185$ является результатом численного интегрирования.

Выражение для фильтрационного потока из гранулы находится как частная производная $N_f(t)$ по времени t :

$$\frac{\partial N^f(t)}{\partial t} = \frac{4\pi^3 A \cdot \kappa \cdot R}{\eta \beta m_o} \cdot P_{0f}^2 \cdot e^{-\frac{t}{\tau^f}} = \frac{1}{\tau^f} \frac{4\pi A \gamma R^3}{\beta m_o} P_{0f} \cdot e^{-\frac{t}{\tau^f}}. \quad (5)$$

Оценим далее количество молекул $N_2(t)$ в глобулах, определяемое вкладом $\Delta C(x,t)$:

$$\begin{aligned} N_2(t) &= (1-\gamma) \cdot \Delta C(0,t) \cdot \left[\left(\frac{R}{r_{2l}}\right)^3\right] \cdot 4\pi \int_0^{r_2} x^2 \sin\left(\frac{\pi(r_{2l}-x)}{2r_{2l}}\right) dx = \\ &= 4\pi B(1-\gamma) \cdot \Delta C(0,0) \cdot R^3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}}. + \end{aligned} \quad (6)$$

Здесь $B \approx 0,12$ имеет такое же происхождение, что и коэффициент A .

Видно, что в последнем выражении мы умножили значение $N_2^{\text{глобулы}}$ для одной глобулы на количество глобул в грануле - $(R/r_2)^3$. Такой путь расчета не имеет принципиального значения,

так как далее мы найдем значение $\Delta C(0,t)$ из условия равенства диффузионного и фильтрационного потоков. Выражение для диффузионного потока есть производная $N_2(t)$ по времени:

$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = \frac{4\pi B}{\tau^d} R^3 (1-\gamma) \cdot \Delta C(0,0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}} \quad (7)$$

Из условия равенства потока диффузии из глобул и фильтрационного потока

$$\frac{1}{\tau^f} \frac{4\pi A\gamma R^3}{\beta m_0} P_{0f} \cdot e^{-\frac{t}{\tau^f}} = \frac{4\pi B}{\tau^d} R^3 (1-\gamma) \cdot \Delta C(0,0) \cdot e^{-\frac{t}{\tau^d}}$$

находим $\Delta C(0,0)$ и, подставляя в (6), получаем окончательное выражение для $N_2(t)$:

$$N_2(t) = \frac{\tau^d}{\tau^f} \frac{4\pi\gamma AR^3}{\beta m_0} P_{0f} \cdot e^{-\frac{t}{\tau^f}}. \quad (8)$$

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

$$\tau^{dec}(t) = \frac{N_f(t) + N_1(t) + N_2(t)}{\left[\frac{\partial N_f(t)}{\partial t} \right]_f} = \tau^f(t) \left(1 + \frac{v(1-\gamma)}{\gamma} \right) + \tau^d = \tau^f(t)(1+U) + \tau^d \quad (9)$$

(здесь $U = \frac{v(1-\gamma)}{\gamma}$).

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

На основе экспериментальных данных работы [6] для фракций 0,2÷0,25мм и 2,0÷2,5мм были рассчитаны вклады в τ^{dec} диффузионного и фильтрационного процессов. Использованы следующие значения τ^{dec} (в мин) соответственно для фракций 0,2÷0,25мм и 2,0÷2,5мм : уголь Д- 2900 и 3030; уголь Ж- 1080 и 2940; уголь Г-755 и 2060; уголь Т₁- 66,5 и 204; уголь Т₂-165 и 2000; уголь А-77 и 1620.

Уголь	τ^D , мин	$(1+U)\tau_{0,2}^F$, мин	$(1+U)\tau_{2,0}^F$, мин	D^D , м ² /сек ⁻¹	Q^F , м ³ /т	Q^D , м ³ /т
Д	2898	1,3	130	$< 1 \cdot 10^{-15}$	1,5	5,4
Ж	1060	18,8	1880	$< 2.4 \cdot 10^{-13}$	1,5	7,1
Г	742	13,2	1320	$< 3.3 \cdot 10^{-13}$	1,5	12,4
T ₁	65,2	1,4	140	$< 3.7 \cdot 10^{-12}$	1,5	19,5
T ₂	146,5	18,5	1850	$< 1.7 \cdot 10^{-12}$	1,5	25,9
А	61,4	15,6	1560	$< 4 \cdot 10^{-12}$	1,5	25,4

(При оценке коэффициента диффузии принималось, что максимальный размер глобул равен размеру гранулы (0,2 мм). Количество метана в двух фазовых состояниях – в фильтрационных каналах Q^f и глобулах Q^d – определялось после насыщения угля метаном, сжатым до 5 Мпа, а пористость предполагалась одинаковой для всех марок углей и равной 0,1).

Видно, что в материалах, где $\tau^f(1+U) \ll \tau^d$, для гранул различного размера (R_1 и R_2) соотношение $\tau_1^{dec}/\tau_2^{dec}$ будет близко к единице. И, наоборот, для случая, когда $\tau^f(1+U) \gg \tau^d$ будем наблюдать

$$\lim_{\frac{\tau^d}{(1+U)\tau^f} \rightarrow 0} \tau_1^{dec}/\tau_2^{dec} = \tau_1^f/\tau_2^f = (R_1/R_2)^2.$$

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 и данные таблицы показывает, что для мелких фракций скорость направленного движения 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 вре-

мя десорбции. Наиболее ярко влияние диффузионного вклада можно наблюдать в углях марки Д, где вклад τ^d настолько значителен, что фильтрационный эффект едва заметен. Для всех углей примечательным оказываются значения коэффициентов D_d , характерные для твердотельной диффузии

В угле марки А зависимость τ^{dec} от размера гранул в образцах наиболее сильная. Это явное свидетельство слабого влияния диффузионной составляющей десорбции (малом вкладе τ^d). Сравнительно большой коэффициент диффузии в этом угле (малое время диффузии) трудно принять, так как известно, что в ряду других углей антрацит имеет наиболее высокую плотность и следует ожидать наименьшего значения D_d . По-видимому, использованное при расчете приближение вида $r_{глоб} \approx R_{гранл}$ для антрацита становится достаточно грубым. Размеры глобул в этом угле с его густой сетью мелких пор кнудсеновского типа могут быть много меньше гранул и, этим может объясняться указанное несоответствие. Возможна также другая трактовка высокого значения коэффициента диффузии: в антраците имеет место примесь диффузии кнудсеновского типа, которая, как известно, на несколько порядков выше твердотельной. Оба варианта трактовки результатов расчета для антрацита (и, возможно, углей марки Т) требуют учета наличия развитой системы мелких открытых пор.

Таким образом, наши исследования десорбции метана из каменных углей показали, что ее кинетику нельзя описать одним механизмом – твердотельной диффузией или фильтрацией открытыми порами. В работе предложен вид суперпозиции этих механизмов, который объясняет результаты эксперимента и раскрывает физическую природу корреляции между параметрами кинетики десорбции и размером гранулы угля, степенью его метаморфизации. Обнаружено, что основное количество метана находится в глобулах – твердотельных составляющих угля без открытых пор. Высокий процент такого фазового состояния метана определяется, по-видимому, значительной закрытой пористостью угля

Впервые проведена физически обоснованная оценка коэффициентов твердотельной диффузии метана в каменных углях.

Отметим, что значения параметров, представленных в таблице, носят оценочный характер. Повысить точность их определения можно после независимых измерений коэффициентов фильтрации, величины и характера открытой пористости.

Авторы признательны чл.- корр. НАН Украины, д.т.н. Алексееву А.Д. за постоянный интерес к нашей работе и полезные замечания в ходе ее выполнения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Желтов Ю.П., Золотарев П.П. О фильтрации газа в трещиноватых породах. – ПМТФ, 1962, №5
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. 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
5. Петросян А.Э. Выделение метана в угольных шахтах. – М.: Наука, 1975, 188 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. Алексеев А.Д., Зайденварг В.У., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра, 1992, 183 с.
8. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.-Л.: ОГИЗ, 1947, 244 с.