

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 622.411.33:552.574:533.583.2

В.А. Васильковский

КИНЕТИКА ВНЕДРЕНИЯ ИНЕРТНЫХ ГАЗОВ И МЕТАНА В СТРУКТУРУ УГЛЯ

Институт физики горных процессов НАН Украины

Изучена кинетика внедрения гелия, аргона и метана в структуру каменных углей и антрацита. Обнаружено, что в отличие от гелия, внедрение аргона и метана сопровождается адсорбцией на открытых поверхностях, а также продолжительной диффузией этих газов с последующей сорбцией на «закрытых» элементах угля. Предложен способ определения количества адсорбированного на угле метана. Также представлен способ отдельной оценки количества метана, который адсорбируется на поверхности гранул и на поверхности открытых пор угля.

Введение

Изучение кинетики сорбции газов каменными углями проводится уже долгое время [1]. Практически каждый отраслевой институт, решающий задачи оптимизации процессов угледобычи или обеспечения безопасных условий труда шахтеров, имеет в своем активе работы, посвященные таким исследованиям. Большею частью они касаются изучения механизмов эмиссии метана из угольного массива, факторов, определяющих ее интенсивность, и т.п. [2,3]. В Польше и Германии актуальны также вопросы консервации и хранения двуокиси углерода в углях и использования его в качестве контрагента для стимуляции выхода метана путем его вытеснения из угольной среды [4,5]. Чтобы лучше понять характер взаимодействия газа с угольным веществом, полезным может быть сравнительный анализ кинетики заполнения поровой системы угля различными газами, например, метаном и инертными газами.

Первые опыты, в которых изучалось заполнение угля гелием, были выполнены в МакНИИ Р.М.Кривицкой с сотрудниками [6]. Цель исследований состояла в том, чтобы выяснить, достаточно ли эффективно проникают атомы гелия в поры угля, а также убедиться, что гелий не сорбируется на его поверхностях. Поскольку гелий заполняет все каналы, диаметр которых больше 0,2 нм, его начали использовать для определения истинной плотности каменных углей и антрацитов, априори предполагая, что эти вещества обладают только открытой пористостью. Расчеты с применением теории М.М. Дубинина объемного заполнения микропор

дают для геометрического объема микропор углей значения в пределах от 0,03 до 0,1 см³/г [7].

Позднее появились сообщения о том, что ископаемый уголь может иметь также и закрытые поры, а их суммарный объем достигает значений 0,1–0,25 см³/г и более (в антрацитах) [8]. Поскольку опыты с внедрением гелия в структуру угля не обнаруживают такой значительной пористости, авторы названной публикации предполагают, что объем закрытых пор угля недоступен для инертных атомов гелия. Молекулы метана, по их мнению, напротив, за счет эффекта «смачивания» угольного вещества могут проникать (диффундировать) в такие пустоты, с чем и связана высокая метаноемкость углей.

Изложенный краткий обзор указывает на явный дефицит экспериментальной информации не только о структуре углей, но и о характере взаимодействия газовых молекул с веществом угля. В предлагаемой работе ставилась задача выяснить:

1) в чем состоит различие кинетики внедрения в структуру угля таких газов, как гелий, аргон и метан?

2) можно ли наблюдать (и измерять) адсорбцию метана на поверхности угля при температурах 15–30°С (далее комнатных) и какова кинетика образования адсорбционного слоя?

3) какой объем пустот в угле заполняется инертным газом?

Планируя проведение экспериментов, автор надеялся получить дополнительную информацию за счет использования устройств, позволяющих выполнять прецизионные измерения и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени.

Объемным методом изучалась кинетика заполнения пор угля гелием, аргонном и метаном. В отличие от работы [9], использовались низкие давления газов – до 10⁵ Па, чтобы эффект Джоуля–Томсона в ходе выполнения эксперимента был пренебрежимо мал. Это обстоятельство позволяет пренебречь зависимостью сжимаемости газов от давления и температуры и упрощает обработку экспериментальных данных.

Экспериментальная часть

Измерения производились на установке, схема которой показана на рис. 1.

В качестве сорбентов использовались угли шахт Донецкого бассейна: образец №1 – им. Абакумова, образец №2 – «Известия», образец №3 – «Трудовская», образец №4 – им. Бажанова и образец №5 – «Вергелевская» с выходом летучих 38%, 5%, 37%, 27% и 8% соответственно. Образцы измельченного угля в гранулах размером 0,2–0,25 мм и массой 70 г предварительно прогревали в вакууме при $T = 100^\circ\text{C}$ в течение 180 минут, после чего с помощью спектрометра ЯМР проводили контроль на отсутствие влаги в угле. Каждый образец угля перед экспериментом ссыпали в металлическую капсулу и уплотняли, после чего капсулу вакуумировали и изолировали от остальных элементов установки с помощью зажимов. В качестве капсулы использовали трубку из нержавеющей стали длиной $L = 245$ мм и диаметром $\varnothing = 20$ мм.

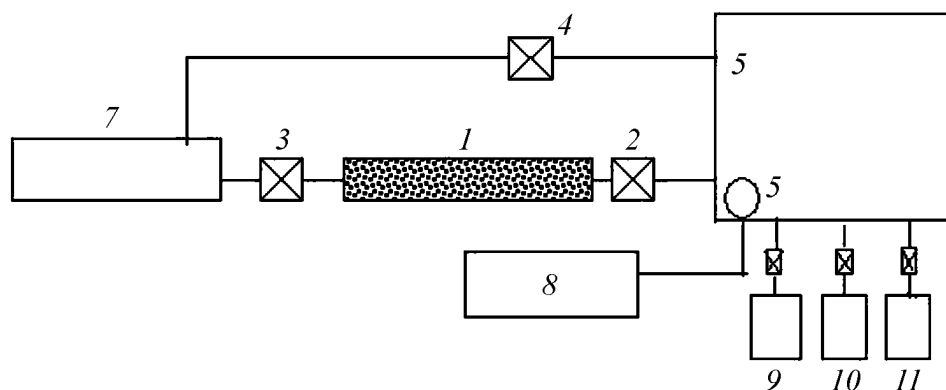


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики движения газов в пористых материалах: 1 – капсула с углем (или песком); 2, 3 и 4 – зажимы, позволяющие перекрывать и открывать движение газа между капсулой 1 и другими элементами установки; 5 – сосуд V известного объема; 6 – датчик «давления»; 7 – вакуумный насос; 8 – компьютер, 9, 10 и 11 – баллоны с гелием, аргоном и метаном

В экспериментах использовали газы, степень чистоты которых, согласно прилагаемым паспортам, составляла 99,998. Перед экспериментом предварительно вакуумированный сосуд известного объема – V заполняли газом (гелием, аргоном или метаном), давление которого регистрировали электронным датчиком 6. После снятия зажима 2 газ из сосуда известного объема заполнял в капсуле пустоты между гранулами угля, поры и трещины угля и сорбировался углем. В ходе этого процесса уменьшение давления газа P в сосуде известного объема ежесекундно регистрировали датчиком давления и соответствующий сигнал поступал в блок памяти компьютера. Чувствительность датчика с аналогово-цифровым преобразователем при ежесекундной регистрации составляла 2 Па. Продолжительность выполнения всех операций, начиная с заполнения капсулы углем и заканчивая регистрацией изменения давления в сосуде известного объема, составляла не более 20 минут. Для каждого вида газа измерения повторяли три раза для того, чтобы выявить нестабильность и оценить погрешность в определении вида зависимости давления P от времени t . После завершения измерений капсулу вскрывали, а уголь, после его удаления из капсулы, взвешивали на аналитических весах. Опыты проводили при температуре 25°C. Сосуд известного объема и капсула были размещены в термостате, благодаря чему дрейф температуры газа не превышал одного градуса за 150 минут.

В общем случае величина и скорость изменения давления зависят от температуры угля и газа, размера гранул угля, его проницаемости, плотности заполнения капсулы, величины объема сосуда V и свободного объема $V_{св}$, образованного пространством между гранулами угля и объемом $V_{оп}$ его открытых пор. Если в угле имеются закрытые поры, то могут быть реализованы условия, при которых их объем $V_{зп}$ также будет заполняться газом.

Кинетика внедрения инертных газов и метана в пористые среды

На рис. 2 показано изменение давления в сосуде известного объема, которое вызвано заполнением свободного объема $V_{св}$ капсулы с углем (образец № 1) газами – гелием, аргоном и метаном. Для сравнения представлено также изменение давления в случае заполнения гелием капсулы с песком. В опытах была использована одна капсула, которая поочередно служила контейнером для угля и песка. Размер гранул угля и песчинок был одинаков. Давление газов в сосуде V известного давления перед началом опытов устанавливалось равным $P_0 = 97860 \pm 2$ Па. Объем сосуда V равен 740 см^3 .

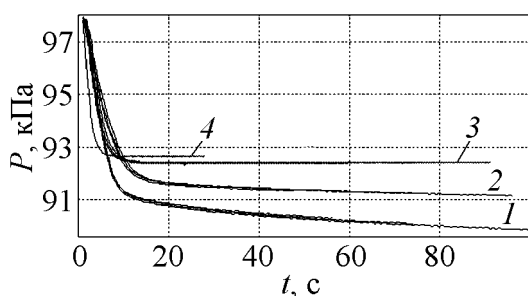


Рис. 2. Изменение давления в сосуде известного объема при заполнении капсулы с углем: метаном – 1, аргоном – 2, гелием – 3. Кривая 4 отражает случай заполнения гелием капсулы с песком. Результаты нескольких повторных измерений отражены на кривых 1, 2 и 3

При анализе экспериментальных кривых заметно, что в случае использования гелия характер изменения давления сравнительно простой: в течение нескольких секунд происходит быстрое уменьшение давления, которое (давление) в дальнейшем остается неизменным. В опытах с аргоном и метаном после быстрого уменьшения давления начинается медленный процесс, который продолжается более суток. Характер кинетики этого процесса позволяет связывать его с диффузией газа через вещество, которое является элементом структуры угля. Если считать, что механизм заполнения пустот одинаков для всех газов, то полученные результаты указывают на то, что коэффициент диффузии гелия в угле значительно больше коэффициентов диффузии аргона и метана. К такому же выводу пришел автор работы [10], в которой сравнивалась диффузия инертных газов в поливинилацетате: коэффициенты диффузии гелия и аргона в этом веществе отличаются почти на три порядка и имеют значения $9,5 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $13 \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ соответственно. Интересно, что коэффициент диффузии метана в каменных углях с выходом летучих 35–38% имеет тот же порядок величины, что для аргона в полимерах, и находится в пределах $(2,3-8,9) \cdot 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$. Сравнение значений коэффициента диффузии в полимерах и углях дает основание предположить, что и в углях диффузия газов происходит в веществе органического происхождения.

Первоначальное быстрое изменение давления гелия логично связать с заполнением свободного объема $V_{св}$. Согласно данным, представленным на рис.2, давление гелия в сосуде известного объема при заполнении капсулы с песком (кривая 4) изменяется от $P_0 = 97860 \pm 2$ Па до $P = 92660 \pm 2$ Па. Отсюда для свободного объема капсулы получаем: $V_{св} = \Delta P \cdot V / P = 5200 \cdot 740 / 92660 =$

$= 41,53 \pm 0,03 \text{ см}^3$. Это составляет $\sim 54\%$ ее геометрического объема, что близко к максимальному теоретическому значению ($\sim 47\%$) пористости среды, образованной плотно упакованными одинаковыми шарообразными частицами [11]. Когда капсула была заполнена углем, давление гелия изменялось от $P_0 = 97860 \pm 2 \text{ Па}$ до $P = 92450 \pm 2 \text{ Па}$ (кривая 3). В этом случае свободный объем равен $V_{\text{св}} = 5410 \cdot 740 / 92450 = 43,30 \pm 0,03 \text{ см}^3$. Различие значений $V_{\text{св}}$ для песка и метана составляет $1,77 \pm 0,06 \text{ см}^3$. Оно превышает ошибку опыта и может быть объяснено наличием в угле пор и трещин. Действительно, заполнение объема пор требует дополнительного расходования газа, что и определяет его меньшее давление в сосуде после завершения опыта.

Масса угля в капсуле равна 48 г, и, следовательно, можно оценить удельный объем пор в угле: $V_{\text{пор}} = 1,77 / 48 = 0,037 \pm 0,001 \text{ см}^3/\text{г}$.

Из сравнения кривых 4 и 3 на рис. 2 видно, что гелий внедряется в капсулу с песком быстрее, чем с углем. Это можно объяснить различной проницаемостью сред, заполняющих капсулу. Например, проницаемость песчаной среды для газа определяется системой крупных каналов между песчинками. В случае угля, газ заполняет не только пространство между гранулами, но и внедряется в его мельчайшие поры, проницаемость которых очень мала.

Для подтверждения этого тезиса рассчитаем время заполнения пор угля в завершающей стадии опыта. Формула для характерного времени нестационарного процесса фильтрации газа имеет вид [11, 12]:

$$\tau = 4R_{\text{гр}}^2 \eta V_{\text{пор}} d_k / \kappa \pi^2 P. \quad (1)$$

Используем числовые значения параметров: радиус гранул угля $R_{\text{гр}} = 10^{-4} \text{ м}$, вязкость гелия $\eta = 1,94 \cdot 10^{-5} \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$ [13], кажущаяся плотность угля $d_k = 1,22 \text{ г}/\text{см}^3$ [14], объем пор $V_{\text{пор}} = 0,0316 \text{ см}^3/\text{г}$, проницаемость $\kappa = 10^{-17} \text{ м}^2$ [9] и $P = 20 \text{ Па}$ – превышение давления гелия над его равновесным значением. Тогда

$$\tau = 4 \cdot 10^{-8} \cdot 1,94 \cdot 10^{-5} \cdot 0,0316 \cdot 1,22 / 10^{-17} \cdot 10 \cdot 20 \approx 15 \text{ с}.$$

Это время близко к тому, которое рассчитано при внедрении гелия в капсулу с углем.

Сравнение хода кривых 1–3 обнаруживает, что время τ заполнения свободного объема $V_{\text{св}}$ коррелирует с вязкостью газов, которые внедрялись в структуру угля: $\tau_{\text{метан}} < \tau_{\text{гелий}} < \tau_{\text{аргон}}$. ($\eta_{\text{гелий}} = 1,94 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$, $\eta_{\text{метан}} = 1,08 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$ и $\eta_{\text{аргона}} = 2,29 \text{ Н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$ [13]).

Видим также, что, в отличие от гелия, аргон и метан сорбируются углем. Причем сорбция аргона при $T = 25^\circ\text{C}$ составляет около 50% от сорбции метана. Характер сорбции обнаруживает признаки адсорбции на открытой поверхности угля и сорбции, сопряженной с диффузией этих газов.

На адсорбцию аргона и метана указывает тот факт, что в течение нескольких секунд (при заполнении объема $V_{св}$) расход этих газов оказывается большим, чем гелия. Этот «расход» связан с появлением адсорбционного слоя на поверхностях гранул– $Q_{гр}$ и открытых пор угля– $Q_{пор}$. Согласно теории Френкеля [15], время физической адсорбции молекулы газа на поверхности твердого тела очень малое и составляет 10^{-12} – 10^{-8} с. Именно поэтому образование адсорбционного слоя на поверхности угля происходит в процессе заполнения свободного объема $V_{св}$ капсулы.

Выше уже отмечалось, что после заполнения капсулы с углем давление метана и аргона в сосуде известного объема продолжает изменяться. Характер изменения давления таков, что позволяет связывать его с диффузией и последующей сорбцией газов в угле. Диффузия газов, как и адсорбция, также начинается еще в процессе заполнения свободного объема капсулы. На рис. 3 изменение давления, связанное с диффузией и сорбцией, показано пунктиром. (Значение P_2 определялось экстраполяцией пологого участка кривой 1 в точку $t = 0$).

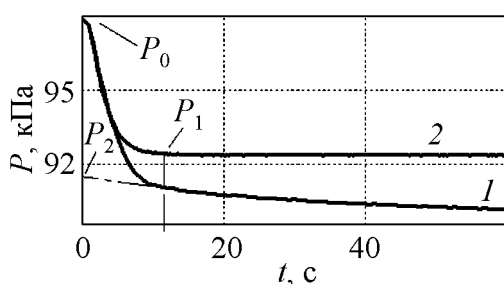


Рис. 3. Иллюстрация выбора времени τ для определения параметров P_1 и P_2 . Кривые 1 и 2 отражают изменение давления в сосуде известного объема при заполнении капсулы с образцом № 1 метаном и гелием, соответственно

Измерения показывают, что инертный аргон, в отличие от гелия, сорбируется углем, причем величина его сорбции (и адсорбции) ненамного меньше, чем метана. Это можно объяснить в терминах упоминаемой выше теории Френкеля, в которой время адсорбции молекулы газа $\tau = \tau_0 \exp(E/RT)$ зависит от величины соотношения E/RT . (В формуле для τ приняты обозначения: τ_0 – период колебаний адсорбированной молекулы, R – универсальная газовая постоянная). Другими словами, энергия взаимодействия E газовых молекул с веществом угля такова, что при температуре 298 К для гелия выполняется неравенство $E_{He} < RT$, а для метана и аргона – $E_{CH_4} > E_{Ar} > RT$. Своеобразным показателем этого может служить температура перехода газов в жидкое состояние: 4,2 К – для гелия, 87,3 К – для аргона и 112 К – для метана [13].

Экспериментальные результаты, представленные в виде функций $P(t)$, позволяют определить величину адсорбции на открытых поверхностях угля. Как видно из рис. 3, время τ , в течение которого гелий заполняет свободный объем капсулы, можно оценить с погрешностью не более секунды. Так как вязкость метана меньше, чем гелия, это значит, что к моменту времени τ метан, как и гелий, также заполняет пустоты, доступные молекулам метана.

В соответствии с законом Бойля-Мариотта для первого участка кривой 2 на рис. 3 имеем уравнение:

$$P_0V = P_1(V + V_{св}),$$

а для кривой 1:

$$P_0V = P_2(V + V_{св} + V_{адс}).$$

Решение этих уравнений относительно $V_{адс}$ дает объем метана, адсорбированного на угле, в случае его перехода в состояние свободного газа при давлении P_2 :

$$V_{адс} = V \left(\frac{P_0}{P_2} - \frac{P_0}{P_1} \right).$$

Удельный объем адсорбированного метана при нормальном давлении $P_H = 10^5$ Па вычисляется по формуле:

$$Q_H = V \left(\frac{P_0}{P_2} - \frac{P_0}{P_1} \right) \cdot \frac{P_2}{m \cdot P_H}. \quad (1)$$

В качестве примера расчета удельного объема адсорбированного метана используем численные значения параметров установки и результаты измерений, которые представлены на рис. 3: $V = 739 \text{ см}^3$; $P_{0\ 97860} = 97860 \text{ Па}$; $P_1 = 2450 \text{ Па}$; $P_2 = 91430 \text{ Па}$; $m_{\text{угля}} = 48 \text{ г}$. Тогда

$$Q_H = 739 \left(\frac{97860}{91430} - \frac{97860}{92450} \right) \cdot \frac{91430}{48 \cdot 100000} = 0.17 \pm 0.02 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Это количество метана, которое к моменту времени τ сорбируется на поверхности открытых пор и гранул 1 г сухого угля в гранулах $0,2 \div 0,25 \text{ мм}$ при условии, что давление свободного метана $P_2 = 91430 \text{ Па}$, а температура угля 25°C .

Аналогичные измерения были выполнены с использованием других углей и для других значений давления P_2 . Результаты этих измерений показаны на рис. 4.

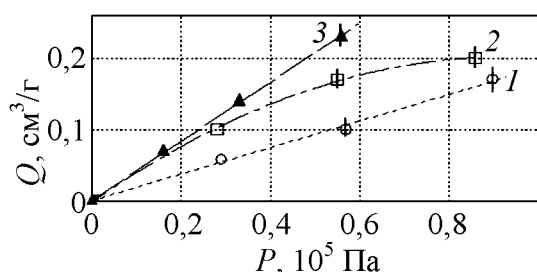


Рис. 4. Изменение емкости адсорбционного слоя метана на открытых поверхностях угля при изменении давления в газовой фазе. Данные для углей шахт: им. Абакумова – 1, «Известия» – 2, «Трудовская» – 3

Видим, что в области малых давлений зависимость Q от P для углей с большим выходом летучих ($\sim 38\%$) близка к линейной. Это можно объяснить представлениями о высокой удельной поверхности угля, когда сорбция

метана еще недостаточно большая для того, чтобы заполнить все «посадочные места» на поверхности. [16]. В случае антрацита (образец №2) доступная для адсорбции поверхность, по-видимому, значительно меньше. Вид зависимости $Q(P)$ указывает на то, что уже при давлениях менее 0,1 МПа наблюдаются признаки насыщения адсорбционного слоя. Причина этого может быть в том, что, в отличие от предыдущих углей, антрацит не имеет открытых пор большого сечения и проникновение метана в микропоры за такое короткое время незначительно. Исходя из изложенного, можно считать, что кривая 2 на рис. 4 иллюстрирует величину адсорбции метана только на внешней поверхности гранул антрацита.

При монослойной адсорбции [16] можно оценить «сорбционную» площадь внешней поверхности угольных гранул и сравнить ее с геометрической площадью в предположении, что гранулы угля имеют форму шара. Геометрическая поверхность всех гранул в грамме угля равна:

$$S = Ns = 3/(\rho R) = 3/(1,5 \cdot 0,0125) = 160 \text{ см}^2/\text{г} = 0,016 \text{ м}^2/\text{г},$$

где s – площадь поверхности мнимой гранулы в форме шара, $N = 3/(4\pi\rho R^3)$ – число гранул в 1 г угля (размерность [1/г]), $\rho = 1,5 \text{ г}/\text{см}^3$ – плотность угля [14], а $R = 0,0125 \text{ см}$ – радиус шара.

Удельную поверхность сорбента рассчитаем по формуле [16]:

$$S_{\text{ads}} = \left(\frac{Q}{V_{\text{грамм}}^{\text{моль}}} \right) a_m A. \quad (2)$$

Здесь $V_{\text{грамм}}^{\text{моль}} = 22,4 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – объем грамм-молекулы газа, $a_m = 16,3 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2$ –

площадь, которую молекула метана занимает на поверхности сорбента [16], $A = 6 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро.

Подставляя численные значения этих параметров в (2), находим:

$$S_{\text{ads}} = (0,2 \cdot 10^{-6} / 22,4 \cdot 10^{-3}) \cdot (16,3 \cdot 10^{-20}) \cdot (6 \cdot 10^{23}) = 0,87 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Таким образом, удельная площадь внешней поверхности гранул угля примерно в 50 раз больше поверхности гранул при условии, что они имели бы форму идеальных шаров.

Раздельная оценка количества метана, адсорбированного на поверхности гранул угля – $Q_{\text{гр}}$ и на поверхности открытых пор угля – $Q_{\text{пор}}$

Для раздельной оценки количества метана на поверхности гранул $Q_{\text{гр}}$ и на поверхности открытых пор угля $Q_{\text{пор}}$ выполнялись такие же измерения с использованием угля в более крупных гранулах – 2,0–2,5 мм. Образец угля в гранулах 2,0–2,5 был отсеян из того же штыба, что и гранулы образца № 1 в предыдущих опытах. Соблюдались условия – масса и температура угля, а

также давление газов в обоих случаях были одинаковыми. На основе результатов измерений проводился сравнительный анализ кинетики сорбции для образцов обеих фракций.

Результаты измерений кинетики сорбции для крупных и мелких гранул угля приведены на рис. 5. В опытах с гелием величина изменения давления в сосуде известного объема не обнаруживает зависимости от размера гранул угля. Это означает, что в пределах ошибки измерений равные по массе навески крупных и мелких гранул имеют одинаковый суммарный объем открытых пор и трещин.

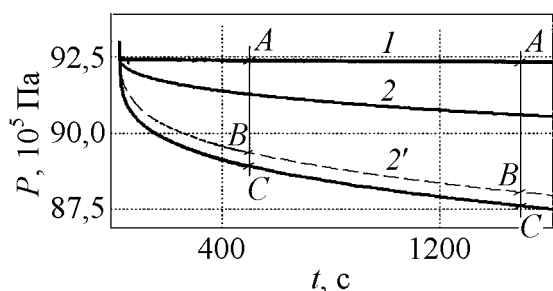


Рис. 5. Характер изменения давления в сосуде известного объема при сорбции гелия углем (1 – в гранулах 0,2–0,25 мм и 2,0–2,5 мм) и метана углем (2 – в гранулах 2,0–2,5 мм, 3 – в гранулах 0,2–0,25 мм). Кривая 2' получена путем трансформации кривой 2 по оси абсцисс: $t/15$

В случае метана, наоборот, и величина, и скорость изменения давления в сосуде зависят от фракции угля. Как показано в работах [17, 18], это связано с различием не только суммарной поверхности гранул, но и длины пути фильтрационного течения в гранулах.

Постулируем далее несколько положений в равных по массе образцах:

- а) адсорбция на поверхности открытых пор в крупных и мелких гранулах одинакова;
- б) адсорбция на поверхности всех гранул размером 0,2–0,25 мм в десять раз больше, чем в случае гранул 2,0–2,5 мм;
- в) скорость сорбции метана за счет диффузии в закрытые поры различна и зависит от размера гранулы угля.

Как видно из рис.5, в нашем случае скорость сорбции метана углем в гранулах 0,2–0,25 мм (кривая 3) примерно в 15 раз больше, чем в гранулах 2,0–2,5 мм (кривая 2).

Трансформируем зависимость от времени хода кривой 2, искусственно замедлив ее изменение по оси ординат и сделав его таким же, как и кривой 3. На рис. 4 кривая 2' иллюстрирует результат, к которому приводит численное уменьшение развертки по времени кривой 2 в 15 раз. С точки зрения физики это означает, что скорость движения метана в порах крупных гранул мы искусственно на графике (кривая 2') увеличиваем до скорости метана в порах мелких гранул. Теперь единственное отличие, которое еще сохраняется между кривыми 3 и 2', проявляется в виде сдвига ΔP этих кривых относительно друг друга по оси ординат. Этот сдвиг связан с различием в количестве метана, который сорбируется на поверхности гранул мелких и крупных.

В результате таких «операций-трансформаций» мы получаем три вида кривых: 1, 3 и 2'. Кривая 1 отражает изменение давления в сосуде 5, которое

происходит при заполнении гелием свободного объема капсулы и открытых пор угля. Кривая 3 отражает изменение давления метана при его сорбции углем в гранулах 0,2–0,25 мм. В отличие от кривой 1, в этом случае газ из сосуда известного объема «расходуется» на создание у поверхности гранул угля адсорбционного слоя емкостью $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}}$ и слоя у поверхности открытых пор – $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}}$. Отличие кривой 2' от кривой 3 обусловлено лишь тем, что площадь поверхности мелких гранул в 10 раз больше, чем крупных. Поэтому и емкость слоя на поверхности мелких гранул больше: $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}} = 10 \cdot Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}}$.

Адсорбция метана, которой соответствуют кривые 3 и 2¹, может быть представлена в виде системы двух уравнений:

$$\text{для кривой } 2' \rightarrow Q_{2,0-2,5}^{\text{адс}}(t) = Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}} + Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}} = x + y(t);$$

$$\text{для кривой } 3 \rightarrow Q_{0,2-0,25}^{\text{адс}}(t) = Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}} + Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}} = 10x + y(t).$$

Здесь для кривых 3 и 2¹ адсорбция на поверхности открытых пор в крупных и мелких гранулах одинакова.

Величина $Q_{2,0-2,5}^{\text{адс}}(t)$ соответствует количеству метана, определяемому разницей давления между точками A и B на рис. 4. Величина $Q_{2,0-2,5}^{\text{адс}}(t)$ определяется расстоянием между точками A и C. Решение системы уравнений позволяет определить количество метана, адсорбированного на поверхности гранул и на поверхности открытых пор угля. Результаты расчета величин $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}}$ и $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}}$ для случая гранул 0,2–0,25 мм показаны на рис. 6. Среднее значение давления газа в ампуле с углем составляло $0,92 \cdot 10^5$ Па, а температура угля – 25°C.

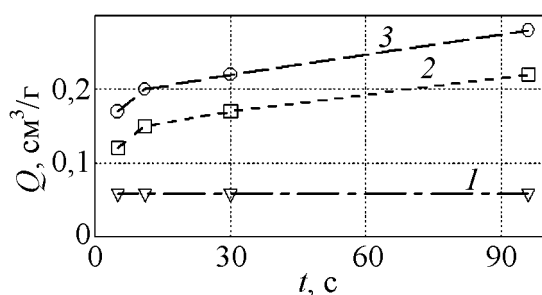


Рис. 6. Характер распределения метана, адсорбированного на открытой поверхности угля: 1 – на поверхности гранул; 2 – поверхности открытых пор угля в гранулах 0,2–0,25 мм. Кривая 3 – суммарное количество адсорбированного метана. Среднее значение давления газа в ампуле с углем $0,92 \cdot 10^5$ Па.

Используя данные, приведенные на рис. 5, легко вычислить, что при давлении метана 0,92 кПа адсорбция на поверхности гранул $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. гранул}}$ составляет $0,058 \pm 0,012$ см³/г. Начальное значение адсорбции на поверхности открытых пор равно $Q_{0,2-0,25}^{\text{поверх. откр. пор}}(t) \approx 0,17 - 0,06 = 0,11$ см³/г. Далее, как видно из рис.6, ее расчетное значение увеличивается с течением времени, но

этот эффект является уже следствием проявления другого процесса – диффузии метана в тело угля.

Выводы

Изучение кинетики внедрения метана, аргона и гелия в структуру угля показало следующее.

1. Сорбция аргона и метана углем характеризуется двумя процессами: быстрой адсорбцией на открытых поверхностях угля и медленной продолжительной сорбцией, интенсивность которой ограничена скоростью диффузии газа в угле.

2. В отличие от аргона и метана, сорбция атомов гелия на угле не обнаружена. По-видимому, малый размер атомов и слабое взаимодействие с веществом угля приводят к тому, что скорость диффузии гелия в угле на несколько порядков выше, чем аргона или метана. Именно поэтому уже после истечения нескольких секунд (время τ на рис.3) после начала опыта гелий заполняет все пустоты в угле, а его давление в сосуде известного объема далее не изменяется. Сравнительный анализ кинетики внедрения гелия, аргона и метана в вещество угля обнаруживает закономерность: чем сильнее взаимодействие молекул газа с углем, тем продолжительнее (и нагляднее) диффузионный процесс.

3. Предложена новая методика измерения количества метана, адсорбированного на открытых поверхностях угля. Сравнение с предыдущей методикой [9] показывает, что использование малых давлений гелия и метана упрощает расчеты и повышает достоверность результатов измерений.

4. С помощью новой методики получена информация о наличии адсорбции метана на угле, ее величине и ее зависимости от давления P_0 метана в диапазоне $29 \text{ кПа} \leq P_0 \leq 92 \text{ кПа}$.

5. Предложен способ отдельной оценки составляющих адсорбированного метана: на поверхности гранул угля и на поверхности его открытых пор. Выполнены измерения и расчет величин этих составляющих.

1. *Алексеев А.Д.* Физика угля и горных процессов [Текст] / А.Д. Алексеев. – Киев: Наук. Думка, 2010. – 424 с.
2. *Петросян А.Э.* Выделение метана в угольных шахтах [Текст] / А.Э. Петросян. – М.: Наука, 1975. – 188 с.
3. Методические указания по определению содержания сорбированного и свободного метана в ископаемых углях [Текст]. – Макеевка-Донбасс, МакНИИ, 1977. – 72 с.
4. *McCants C., Spafford S., Stevens S.* Five-spot production pilot on tight spacing: Rapid evaluation of a coalbed methane block in the Upper Silesian Coal Basin, Poland. In proceedings of the International Coalbed Methane Symposium 2001, (p. 193–204). University of Alabama, Tuscaloosa (USA).

5. *Stevens S.H., Kuuskraa V., Spector D., Riemer P.* (1999). CO₂ sequestration in deep coal seams: Pilot results and worldwide potential. In B. Eliasson, N. Reimer, P. Wokaun (Eds.) Proceedings of the Fourth International Conference on Greenhouse Gas Control Technologies, (pp. 175–180).
6. *Кривицкая Р.М.* Методические указания по определению сорбционной газоемкости углей Донецкого бассейна при давлении до 100 атм. с учетом содержания высших углеводородов и влажности [Текст] / Р.М. Кривицкая, Т.В. Струковская, Т.Г. Латышева. –Макеевка–Донбасс: МакНИИ, 1972. – 21 с.
7. *Эттингер И.Л.* Распределение метана в порах ископаемых углей [Текст] / И.Л. Эттингер, Н.В. Шульман. – М.: «Наука», 1975. – 112 с.
8. *Алексеев А.Д.* Радиофизика в угольной промышленности [Текст] / А.Д. Алексеев, В.У. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – М.: Недра, 1992. – 183 с.
9. *Алексеев А.Д.* О распределении метана в угле [Текст] / А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Я.В. Шажко // Фізико-технічні проблеми горного виробництва. – Донецк, 2007. – Вып. 10. – С. 29–38.
10. *Meares P.* The diffusion of gases through polyvinyl acetate // J.Am.Chem.Soc., 1954, v. 76, n. 13, p. 3415–3422.
11. *Лейбензон Л.С.* Движение природных жидкостей и газов в пористой среде [Текст]. – М.-Л.: ОГИЗ, 1947. – 244 с.
12. *Алексеев А.Д.* Фазовые состояния и кинетика десорбции метана из угля [Текст] / А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина // Геотехнічна механіка. – 2006. – № 67. – С. 32–38.
13. Таблицы физических величин [Текст] / Справочник под редакцией акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат. – 1976. – С. 67–75.
14. Каталог коллекторных свойств каменных углей и антрацитов донецкого и львовско-волинского бассейнов [Текст]. – Макеевка-Донбасс: МакНИИ, 1985. – 49 с.
15. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей [Текст] / Я.И. Френкель. – Л.: Наука, 1975. – 591 с.
16. *Грег С.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость [Текст] / С. Грег, К. Синг // Пер. с англ. В.А. Эльтекова и Ю.А. Эльтекова, 2-е изд. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
17. *Васильковский В.А.* Фазовые состояния и механизмы десорбции метана из угля [Текст] / В.А. Васильковский, А.Н. Молчанов, Н.А. Калугина // Фізико-технічні проблеми горного виробництва. – Донецк, 2006. – Вып. 9. – С. 62–70.
18. *Васильковский В.А.* Некоторые аспекты интерпретации кинетики десорбции метана из каменного угля [Текст] / В.А. Васильковский, Е.В. Ульянова // Фізико-технічні проблеми горного виробництва. – Донецк, 2006. – Вып. 9. – С.56–61.

В.О. Васильківський

КІНЕТИКА ВПРОВАДЖЕННЯ ІНЕРТНИХ ГАЗІВ І МЕТАНУ В СТРУКТУРУ ВУГІЛЛЯ

Об'ємним методом при температурі 298К вивчена кінетика заповнення вугілля та антрациту гелієм, аргоном та метаном. Виявлено, що на відміну від гелію, впровадження аргону і метану призводить до виникнення адсорбції на відкритих поверх-

нях, а також появи дифузії, яка супроводжується сорбцією молекул цих газів в «закритих» елементах вугілля. Запропонований спосіб визначення кількості адсорбованого на вугіллі метану. Представлений також спосіб роздільної оцінки кількості метану, який адсорбується на поверхні гранул і на поверхні відкритих пір вугілля.

V.A. Vasilkovskiy

KINETICS OF INERT GAS AND METHANE PENETRATION INTO COAL STRUCTURE

Kinetics of helium, argon or methane penetration into structure of fossil coals and anthracites was studied experimentally. It was found that penetration of argon and methane is accompanied by adsorption on opened surface with further long-term diffusion and sorption on closed coal constituents as opposed to helium. The method for determining the amount of the methane adsorbed on coal surfaces is proposed. The method for separate estimation of methane amounts adsorbed on the coal granules surface or on the coal open porosity is proposed as well.