

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 622.831:537.86

В.А. Васильковский

ТРАНСФОРМАЦИЯ МЕХАНИЗМА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ. ТРИ ФАЗЫ ДЕСОРБЦИИ

ИФГП НАН Украины

Експериментально об'ємним методом вивчалася залежність інтенсивності виходу метану з вугілля під час десорбції від тиску метану, під яким насичувалось вугілля. З'ясовано, що при низьких тисках (до 3 МПа) ця залежність має експоненційний вигляд, а при більших тисках насичування перетворюється у квадратичну. Ефект пояснюється наявністю перехідної фази десорбції, у якій відбувається зміна пріоритетності провідної ролі механізмів виходу метану – фільтрації й дифузії.

Ключові слова: десорбція, метан, вугілля

V.A. Vasilkovsky

SWITCHING BETWEEN MECHANISMS OF METHANE DESORPTION FROM COAL. THREE PHASE OF DESORPTION

Methane escape rate during desorption from coal has been studied experimentally using the volumetric technique as a function of the initial equilibrium methane pressure in the coal/methane system. It was found that experimental data are described by an exponential function at the lower pressures (up to 3 MPa) and the quadratic function at the higher pressures. This effect can be interpreted in terms of a transient desorption phase in which the change of priority of the leadership of mechanism of methane escape, namely, transition from methane filtration to methane diffusion.

Keywords: desorption, methane, coal

Обзор публикаций показывает постоянный интерес ученых к исследованию распределения метана в угле и механизмов его эмиссии после отделения угля от пласта [1–4]. В кинетике десорбции метана наиболее информативными принято считать две ее фазы: начальную и заключительную. Согласно физике нестационарных процессов кинетика десорбции в начальной фазе должна определяться в значительной мере исходными параметрами равновесного состояния газа в системе уголь–метан. Учет этого обстоятельства позволил авторам работы [5] предложить метод оценки исходного количества метана, адсорбированного в открытых порах угля. Было обнаружено, что в начальной фазе происходит эвакуация метана как свободного, так и

адсорбированного на открытых поверхностях угля. Отличительной особенностью начальной фазы десорбции является фильтрация газа в открытых порах угля. В этой фазе давление в открытых порах угля уменьшается от исходного (равновесного) значения в несколько мегапаскалей до единиц килопаскалей. Как показано в работе [5], продолжительность начальной фазы зависит от размера куска угля и составляет от долей секунды до нескольких десятков секунд, а количество «выбрасываемого» при этом газа в некоторых случаях составляет более 30% от его общего содержания в угле. Скорость этого процесса и его кратковременность почти всегда приводят к тому, что начальная фаза десорбции завершается еще до попыток ее регистрации.

Заключительная фаза, наоборот, отличается большой продолжительностью и слабой интенсивностью выделения газа. Предполагается, что в этой фазе переходные процессы завершены и кинетика десорбции полностью определяется текущим содержанием газа в угле, размером куска угля и его структурой. Отсутствие (или слабое влияние) переходных процессов делает заключительную фазу удобной для выявления механизмов десорбции метана из угля. В этой фазе в терминах блочной модели угля газ, который выделяется путем диффузии из блоков (мельчайших элементов угля без открытых пор), поступает в открытые поры и трещины и, двигаясь далее к поверхности угля, испытывает эффект фильтрации. Последний приводит к зависимости плотности потока газа и продолжительности десорбции от средней длины открытых пор и других характеристик транспортных каналов.

Поскольку в ходе десорбции при вязком течении параметр фильтрации D_f уменьшается [6], всегда наступает момент времени, когда устанавливается баланс диффузионного $I_{\text{диф}}$ и фильтрационного $I_{\text{ф}}$ потоков, т.е. $I_{\text{ф}} = I_{\text{диф}}$. В этой модели при истечении газа диффузионный процесс является ведущим, а источником выделяемого газа служат микроблоки угля. Предположение о существовании баланса потоков оказалось исключительно продуктивным и позволило объяснить «аномальную» кинетику десорбции метана из кусков угля малых размеров [6].

На фоне некоторого прогресса в понимании механизмов массопереноса в упомянутых двух фазах третья (переходная) фаза остается практически не изученной. Более того, до сих пор нет экспериментальных свидетельств не только продолжительности данной фазы, но и самого ее существования. Этому есть несколько причин. Одна из них состоит в отсутствии обоснованной методики ее обнаружения. Другая связана со спецификой структуры каменного угля. Его пористость, неоднородная структура и химический состав приводят к дисперсии десорбционных характеристики, и поэтому при измерениях мы всегда имеем дело с «размытыми» (усредненными) значениями кинетических параметров. Такая специфика строения угля затрудняет анализ хода десорбции в переходной фазе. Отличительной особенностью последней должно быть условие: $I_{\text{диф}} \neq I_{\text{ф}}$.

Указанные выше трудности можно обойти, если изучать зависимость десорбируемого газового потока $I_{\text{дес}}$ из угля от исходного давления насыщения $P_{\text{н}}$ метана в системе уголь–метан. Предполагая наличие двух неравных и слабосвязанных друг с другом потоков газа – диффузионного из микроблоков и фильтрационного в открытых порах угля, можно ожидать сложную и немонотонную зависимость $I_{\text{дес}}$ от $P_{\text{н}}$. Такие ожидания основаны на различной чувствительности указанных потоков к величине $P_{\text{н}}$. Следуя логике физики переходных процессов, обнаружение сложного вида корреляции между $I_{\text{дес}}$ и $P_{\text{н}}$ наиболее вероятно на начальной стадии десорбции метана из углей с малым сечением открытых пор, таких как угли марок «Т» и «А».

Данная работа посвящена экспериментальному изучению вида корреляции между потоком десорбции метана из угля и величиной исходного равновесного давления насыщения угля метаном.

Экспериментальная часть

Лабораторные опыты по определению количества и скорости выделения метана проводили методом десорбции газа в сосуд известного объема (объемный метод). Эти исследования включают три этапа: 1) насыщение угля метаном, сжатым до нескольких десятков атмосфер; 2) предварительный сброс сжатого газа из контейнера с углем после его насыщения; 3) сбор метана, выделяемого углем, в накопительный сосуд.

Десорбцию метана производили в вакуумированный накопительный сосуд известного объема на установке, описанной ранее [4]. Для опытов использовали образцы, приготовленные из одного куска угля марки «Т» (выход летучих 12–18%). После дробления угля и отсева его на ситах отбирали гранулы размером 1,0–1,5 мм и формировали навески массой 20 г. Далее образцы угля высушивали, ссыпали в контейнеры высокого давления и насыщали сжатым метаном в течение 14 сут. Перед регистрацией десорбции производили сброс сжатого газа из свободного объема контейнера в сосуд большой емкости. После этой операции, занимающей не более 5 с, выход метана продолжался, однако скорость его выделения становилась на несколько порядков меньше. Непосредственно после замедления эмиссии метана его поток направляли в другой вакуумированный накопительный сосуд известного объема, после чего производили регистрацию хода десорбции на ее начальном участке – в течение первых 120 мин. Оптимизацию параметров интерполяции хода десорбции в каждом опыте проводили с помощью компьютера.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 представлено семейство кривых, отражающих изменение давления метана $P_{\text{дес}}$ в накопительном сосуде в течение первых 120 мин десорбции. Цифрами обозначены значения давления метана $P_{\text{н}}$, при которых насыщался уголь.

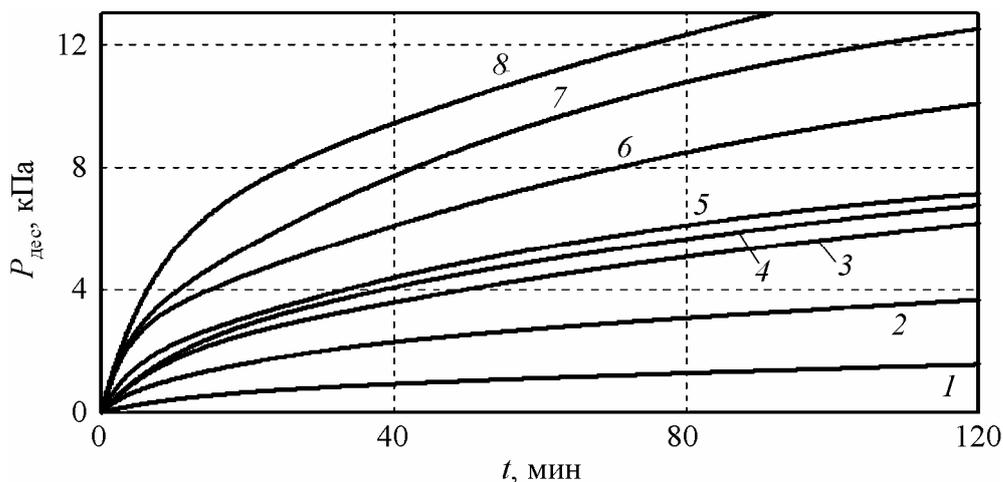


Рис. 1. Характер изменения давления метана в накопительном сосуде при десорбции из угля, предварительно насыщенного метаном при P_n , МПа: 1 – 0.4; 2 – 0.93; 3 – 2.26; 4 – 3.13; 5 – 3.32; 6 – 5.3; 7 – 7.2; 8 – 10.0

Заметно, что с ростом давления P_n скорость выделения газа не выходит на насыщение, а продолжает возрастать. Это противоречит общепринятым представлениям о прямой пропорциональности между потоком десорбции и содержанием газа в угле. Действительно, известно, что метаноносность угля при повышении P_n стремится к максимальному значению, определяемому как метаноемкость, и логично было ожидать подобного изменения для потока десорбируемого газа.

Детали зависимости интенсивности эмиссии метана $I_{дес}$ от P_n становятся еще нагляднее, если все значения для потока газа брать с учетом одинакового времени десорбции. На рис. 2 символом «о» отмечены значения $I_{дес}$ после 10 мин десорбции метана из образцов, которые насыщались метаном при давлениях 0.4, 0.93, 2.26, 3.13, 3.32, 5.3, 7.2 и 10 МПа.

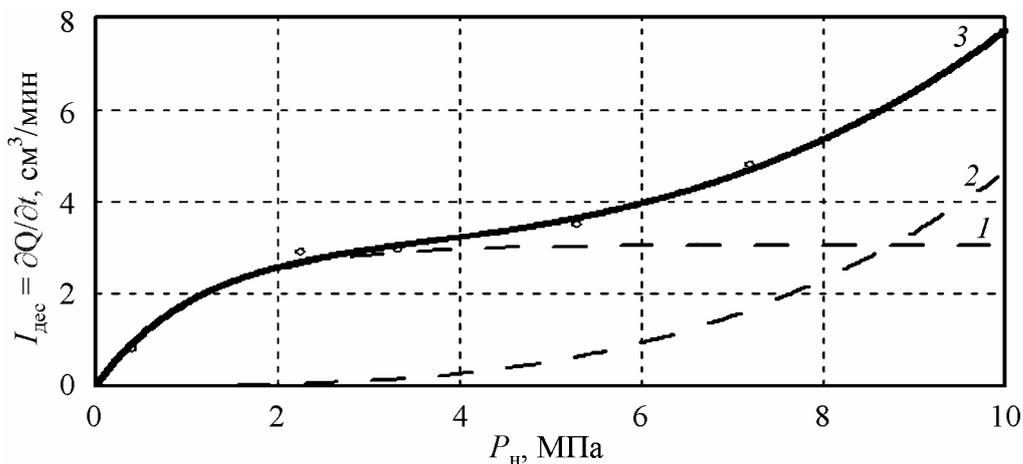


Рис. 2. Характер зависимости газового потока при десорбции от исходного равновесного давления метана: 1 – $y_1 = a(1 - \exp(-x/b))$, 2 – $y_2 = c(x)^d$, 3 – $y = y_1 + y_2$

Обнаруженная зависимость газового потока $I_{\text{дес}}$ от $P_{\text{н}}$ легко интерполируется суммой экспоненциальной и степенной функций: $y = a(1 - \exp(-x/b)) + c(x)^d$. Компьютерная оптимизация параметров интерполяции дает следующие значения: $a = 27.7$, $b = 10$, $c = 0.001$, $d = 2.3$. График этой функции показан на рис. 2 сплошной линией. Штриховой линией представлены графики ее составляющих – экспоненциальной и степенной. Видно, что при малых давлениях насыщения зависимость $I_{\text{дес}}$ от $P_{\text{н}}$ имеет хорошо выраженный экспоненциальный характер. Далее с ростом $P_{\text{н}}$ все заметнее становится влияние степенной зависимости потока газа при десорбции от величины $P_{\text{н}}$.

Характер зависимости интенсивности выделения метана от величины равновесного давления можно объяснить, если предположить, что при малых значениях $P_{\text{н}}$ основным аккумулятором метана являются закрытые поры в упоминавшихся ранее блоках угля. В этом случае по мере роста $P_{\text{н}}$ и приближения к предельной газоносности угля сорбционная способность закрытых пор постепенно уменьшается, в то время как адсорбция в открытых порах большого сечения и трещинах угля все еще продолжается. В рамках такого предположения на ранней стадии обратного процесса (десорбции) могут возникнуть условия, когда станет заметным незавершенный в начальной фазе процесс фильтрации газа транспортными каналами (открытыми порами). Этого следует ожидать при сравнительно больших начальных давлениях газа в порах. Согласно теории вязкого ламинарного течения газа при фильтрации интенсивность этого течения (поток газа) зависит от перепада давления в порах как $\Delta(P^2)$. Именно такая зависимость наблюдается в наших опытах при больших значениях $P_{\text{н}}$.

На рис. 3 демонстрируется трансформация характера зависимости $I_{\text{дес}}$ от $P_{\text{н}}$ с течением времени десорбции. Видно, что на ранней стадии (через 10 и 20 мин после ее начала) незавершенные фильтрационные процессы начальной фазы десорбции достаточно сильны. Это отражается в существенном влиянии

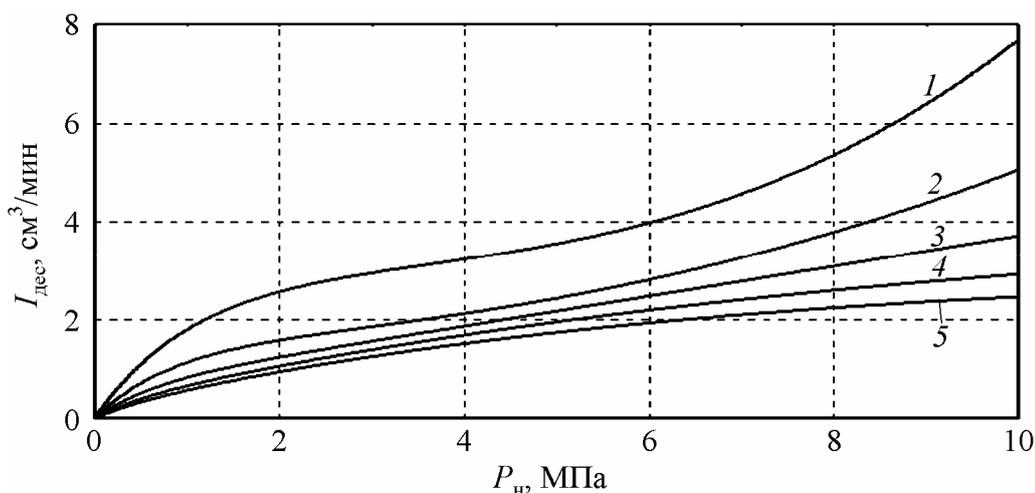


Рис. 3. Трансформация зависимости газового потока от величины $P_{\text{н}}$ в переходной фазе, продолжающейся, мин: 1 – 10, 2 – 20, 3 – 30, 4 – 40, 5 – 50

квадратичного вклада интерполяционной функции. По мере выхода метана этот вклад слабеет и становится незаметным по истечении 50 мин десорбции. При этом можно наблюдать, как зависимость $I_{\text{дес}}$ от P_n приобретает экспоненциальный вид, характерный для истечения газа, когда ведущим процессом десорбции является диффузия из блоков угля. Как отмечалось ранее [6], это возможно только при условии баланса потоков диффузии и фильтрации, что, в свою очередь, служит признаком заключительной фазы десорбции.

Как видно из эксперимента, продолжительность переходной фазы оказывается значительно больше, чем можно было ожидать, учитывая, что она связана с примесью незавершенных фильтрационных процессов начальной фазы. Ее продолжительность легко объяснить, если учесть, что остаточным проявлениям начальной фазы соответствует малый перепад давления в открытых порах. Так, например, при $\Delta P = 1$ Па, длине поры $0.7 \cdot 10^{-3}$ м (в гранулах угля 1.0–1.5 мм), вязкости метана $\eta = 1.08 \cdot 10^{-5}$ н·м⁻²·с, проницаемости $k = 2 \cdot 10^{-16}$ м² [5] и пористости угля $\gamma = 0.06$ характерное время τ_f фильтрационного процесса составляет $\tau_f = 4R_{\text{гранулы}}^2 \eta \gamma / k \pi^2 P = 648$ с, т.е. около 10 мин.

Выводы

Результаты экспериментальных исследований показывают, что между начальной и заключительной фазами десорбции метана из угля имеет место продолжительная переходная фаза, в которой происходит смена ведущей роли механизмов выхода метана – от фильтрации к диффузии. Для исследователей, занимающихся практическим использованием научных разработок, важным является факт нарушения пропорциональности между содержанием метана в угле и интенсивностью его выделения при отделении кусков угля от пласта.

Работа выполнена в рамках проекта УНТЦ № 4202.

1. Янас Х. Определение газоносности угля в забое при помощи десорбометра // Глюкауф. – 1976. – № 20. – С. 12–15.
2. Желтов Ю.П., Золотарёв П.П. О фильтрации газа в трещиноватых породах // ПМТФ. – 1962. – № 5. – С. 21–29.
3. 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. – 14, № 3. – С. 107–119.
4. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Калугина Н.А. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. / НАН Украины, Институт физики горных процессов. – Вып. 8. – 2005. – С. 9–21.
5. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Шажко Я.В. О распределении метана в угле // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. / НАН Украины, Институт физики горных процессов. – Вып. 10. – 2007. – С. 29–38.

Физика угля и горных пород

6. Васильковский В.А., Молчанов А.Н., Калугина Н.А. Фазовые состояния и механизмы десорбции метана из угля // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. / НАН Украины, Институт физики горных процессов. – Вып. 9. – 2006. – С. 56–61.

Статья поступила в редакцию 14 января 2009 года