

УДК 622.02:536.244

<https://doi.org/10.37101/ftpgp23.01.002>

## ВПЛИВ ВОДЯНОЇ ПАРИ НА ПРОЦЕС ДЕСОРБЦІЇ МЕТАНУ З ВУГІЛЛЯ

Л.І. Стефанович<sup>1\*</sup>, Е.П. Фельдман<sup>1</sup>, О.Ю. Мазур<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України,  
м. Дніпро, Україна

\*Відповідальний автор: e-mail: listef2591@gmail.com

## EFFECT OF WATER VAPOR ON THE PROCESS OF METHANE DESORPTION FROM COAL

L.I. Stefanovich<sup>1\*</sup>, E.P. Feldman<sup>1</sup>, O.Yu. Mazur<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of  
Ukraine, Dnipro, Ukraine

\*Corresponding author: e-mail: listef2591@gmail.com

### ABSTRACT

**Purpose.** To analyze theoretically the effect of water vapor on the desorption of methane from the surface of open voids of a coal sample.

**Methods.** Using Langmuir's assumptions: the monomolecularity of adsorption and the constancy of the heat of adsorption, the equations for the monomolecular adsorption of a binary mixture of gases: methane and water vapor are derived by methods of statistical physics.

**Findings.** The dependences of the degree of coverage of the adsorption layer with methane and water molecules are obtained in a situation when the partial pressure of water vapor changes linearly in the chamber where the coal sample is placed. Within the framework of the quasi-static approximation, the kinetics of desorption of methane molecules from the adsorption layer and the adsorption of water molecules is traced, if the process of moistening the sample in time proceeds according to a linear law and when it is described by a smooth step function. The situation corresponding to the process of methane adsorption in dry coal and in samples with different degrees of natural moisture is analyzed theoretically. It is shown that with an increase in moisture content, the process of methane adsorption on the surface of open cracks and pores slows down, and the amount of adsorbed methane decreases significantly.

**Originality.** It is shown that the main reason for the desorption of methane from open cracks and pores in moistened coal is the competition for sites due to the presence of a limited number of active adsorption centers and the difference in the binding energies of methane and water molecules with the coal surface.

**Practical implications.** The studies carried out allow us to conclude that the procedure for their moistening can be successfully applied for degassing coal seams.

**Keywords:** open cracks and pores, degree of coverage, activation centers, desorption of methane, adsorption of water molecules, binding energy, competition for places, quasi-static approximation

## 1. ВСТУП

У зв'язку з поглибленням розробок газоносних вугільних пластів при високих навантаженнях на очисний вибій виникає проблема забезпечення безпеки гірничих робіт за газовим фактором. Відомо [1, 2], що з підвищенням вологості вугілля збільшується його метановіддача, що обумовлено зміною сорбційних властивостей вугілля та його газопроникності. Цілеспрямоване зволоження вугільного пласта за рахунок нагнітання води через свердловини, пробурені від земної поверхні або з підземних виробок є одним з технологічних рішень зниження притоків метану в очисний вибій.

Вплив вологості вугілля на сорбційні властивості експериментально досліджувався в багатьох роботах [3-9], в яких показано, що зволоження вугілля завжди призводить до зменшення його сорбційної метаноемності.

Що ж стосується теоретичних досліджень, то результати цих робіт досить суперечливі. Так, наприклад, традиційний підхід до моделювання не враховує конкурентну адсорбцію між адсорбованим газом і водою у вугіллі [10]. Автори цієї роботи стверджують, що ефект блокування води є одним з тих фізичних ефектів, які контролюють генерацію метану вугільних пластів. Крім того, автори [10] стверджують, що вода не конкурує з метаном при адсорбції на поверхні вугілля, але присутність води значно уповільнює дифузію метану в мікропори вугілля [10]. У роботі [11] методами молекулярної динаміки було проведено моделювання конкуруючої адсорбції метану та вуглекислого газу в присутності води і показано, що молекули води можуть заважати безперешкодній дифузії і адсорбції молекул  $\text{CO}_2$  та  $\text{CH}_4$ .

Відомо, що в природних умовах викопне кам'яне вугілля містить не тільки газоподібні флюїди, але й має природну вологість. Взаємодії у системі вугілля-газ-вода впливають на газоносність вугілля, кінетику руху молекул флюїдів і є важливим фактором, що визначає спосіб розробки вугільного пласта. З огляду на широке застосування води в заходах по дегазації вугільних пластів, будь-які дослідження про вплив вологості на сорбційні властивості вугілля є корисними та актуальними.

Відомо, що основним фактором, що впливає на залежність сорбційних властивостей від вологості для високого сорту антрацитів дійсно, є ефект блокування порового об'єму [9]. У той же час експерименти показують [6], що для вугілля низького сорту домінуючою є сорбційна конкуренція води й газу.

У даній роботі ми проведемо детальний теоретичний аналіз впливу водяної пари води на десорбцію метану з поверхні відкритих тріщин та пор і порівняємо наші теоретичні результати з відомими експериментами [6, 8].

## 2. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

При розгляді адсорбційних явищ, що відбуваються у вугіллі на поверхні відкритих тріщин та пор, будемо для простоти припускати, що ці поверхні є плоскими. Нехай на цих поверхнях є  $N_a$  адсорбційних центрів, причому їх число залишається незмінним ( $N_a = const$ ). Якщо над адсорбуючою поверхнею є газоподібна фаза, що складається з суміші молекул метану та молекул води, то якась частина цих адсорбційних центрів,  $N_1$  буде зайнята молекулами метану інша частина,  $N_2$ , зайнята молекулами води. Зрозуміло, що  $(N_1 + N_2) < N_a$ ; рівність  $N_1 + N_2 = N_a$  ніколи не досягається. У разі, коли температура та об'єм системи фіксовані, її вільна енергія визначається співвідношенням  $F = E - TS$ , де  $E$  – внутрішня енергія системи,  $T$  – абсолютна температура,  $S$  – конфігураційна ентропія. Як відомо, молекули метану та води схильні до адсорбції на поверхні вугільної речовини. Тому їх енергії зв'язку (точніше різниця енергій молекул у адсорбційному шарі та у газовій фазі  $u_i = u_s^s - u_s^g$ ,  $s = 1, 2$ ) мають від'ємний знак, тобто  $u_1 < 0$ ,  $u_2 < 0$ . Тоді внутрішня енергія молекул метану і води в адсорбційному шарі визначається співвідношенням  $E = -n_1 u_1 - n_2 u_2$ , де  $u_1$  і  $u_2$  є абсолютні значення енергій зв'язку молекул метану і води відповідно. Експериментальні значення енергій зв'язку молекул метану та води з поверхнею вугільної речовини [10] показують, що

$$|u_2| > |u_1|. \quad (1)$$

Якщо ввести ступені покриття адсорбційного шару молекулами метану і води відповідно за формулами  $\theta_1 = n_1/N_a$  і  $\theta_2 = n_2/N_a$ , то внутрішня енергія адсорбційного шару, що складається з молекул метану і води, визначиться співвідношенням

$$E = -\theta_1 N_a u_1 - \theta_2 N_a u_2. \quad (2)$$

Припустимо, що адсорбційні центри рівномірно розподілені по поверхні відкритих тріщин і пор та знаходяться досить далеко один від одного, так що латеральними взаємодіями молекул, адсорбованих на цих центрах, можна знехтувати.

Виходячи зі статистичних міркувань, слід розрахувати ентропію адсорбційного шару, яка пропорційна логарифму статистичної ваги  $W$  усіх можливих рівноймовірних розподілів  $N_1 + N_2$  молекул за всіма можливими адсорбційними центрами, кількість яких дорівнює  $N_a$ . Тоді вираз для ентропії адсорбційного шару можна записати у вигляді

$$S = \ln W. \quad (3)$$

Тут ми вважаємо постійну Больцмана,  $k_B = 1$ , тобто температуру виражаємо в енергетичних одиницях. Кількість адсорбційних центрів  $N_a$ , а також кі-

лькості адсорбованих молекул метану  $N_1$  та води  $N_2$  вважатимемо досить великими. Тоді при розрахунку логарифма статистичної ваги можна використувати формулу Стірлінга  $\ln N! = N \ln N - N$ .

З огляду на введені раніше позначення для ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану і води, після нескладних, але громіздких перетворень, отримаємо для конфігураційної ентропії такий вираз:

$$S(\theta_1, \theta_2) = -N_a \{ \theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2 + [1 - (\theta_1 + \theta_2)] \ln [1 - (\theta_1 + \theta_2)] \}, \quad (4)$$

де  $[1 - (\theta_1 + \theta_2)]$  – частка незаповнених адсорбційних центрів. Тоді, вільна енергія мономолекулярного адсорбційного шару приймає вигляд

$$F(\theta_1, \theta_2, T) = N_a \left\{ -\theta_1 u_1 - \theta_2 u_2 + T \left[ \theta_1 \ln \theta_1 + \theta_2 \ln \theta_2 + (1 - (\theta_1 + \theta_2)) \ln (1 - (\theta_1 + \theta_2)) \right] \right\}. \quad (5)$$

Далі знаходимо вирази для хімічних потенціалів метану і води в адсорбційному шарі. Вони визначаються співвідношеннями

$$\mu_1 = \frac{\partial F}{\partial n_1} = \frac{1}{N_a} \cdot \frac{\partial F}{\partial \theta_1}; \quad \mu_2 = \frac{\partial F}{\partial n_2} = \frac{1}{N_a} \cdot \frac{\partial F}{\partial \theta_2}. \quad (6)$$

Диференціюючи (5) по  $\theta_1$  та  $\theta_2$ , отримуємо

$$\mu_1 = -u_1 + T \ln \frac{\theta_1}{1 - \theta_1 - \theta_2}; \quad (7)$$

$$\mu_2 = -u_2 + T \ln \frac{\theta_2}{1 - \theta_1 - \theta_2}. \quad (8)$$

Знайдені хімічні потенціали є, взагалі кажучи, нерівноважними. У стані рівноваги вони повинні дорівнювати хімічним потенціалам газоподібного метану  $\mu_1^g$  та водяної пари  $\mu_2^g$  відповідно. Вважаючи останні ідеальними газами, можемо записати співвідношення [12]

$$\mu_1^g = T \ln(p_1/p_{T1}); \quad \mu_2^g = T \ln(p_2/p_{T2}), \quad (9)$$

де  $p_1$  – тиск газоподібного метану,  $p_2$  – тиск водяної пари відповідно, а  $p_{T1}$  і  $p_{T2}$  – величини тиску насичених парів метану і води відповідно для заданої температури  $T$ . Використовуючи вирази (7)–(9), рівняння для знаходження ступенів покриття  $\theta_1$  та  $\theta_2$ , можна знайти за умови, що в стані термодинамічної рівноваги хімічні потенціали метану й води в адсорбційному шарі мають бути рівними їх хімічним потенціалам у газоподібній фазі, тобто

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_1^g, \text{ тобто } -\frac{u_1}{T} + \ln \frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} = \ln(p_1/p_{T1}); \\ \mu_2 = \mu_2^g, \text{ тобто } -\frac{u_2}{T} + \ln \frac{\theta_2}{1-\theta_1-\theta_2} = \ln(p_2/p_{T2}). \end{cases} \quad (10)$$

Отже, ми отримали систему рівнянь (10) відносно змінних  $\theta_1$  (ступінь покриття адсорбційного шару молекулами метану) і  $\theta_2$  (ступінь покриття адсорбційного шару молекулами води). Легко побачити, що систему рівнянь (10) можна переписати у вигляді

$$\begin{cases} \frac{\theta_1}{1-\theta_1-\theta_2} = \frac{p_1}{p_{T1}} \exp\left(\frac{u_1}{T}\right); \\ \frac{\theta_2}{1-\theta_1-\theta_2} = \frac{p_2}{p_{T2}} \exp\left(\frac{u_2}{T}\right). \end{cases} \quad (11)$$

Розв'язання системи рівнянь (11) дозволяє знайти ступені покриття адсорбційного шару  $\theta_1$  та  $\theta_2$ , як функції тисків метану й води в газоподібній фазі (за умови термодинамічної рівноваги між газоподібною фазою та адсорбційним шаром)

$$\theta_1(p_1, p_2) = \frac{(p_1/p_{T1}) \exp(u_1/RT)}{1 + (p_1/p_{T1}) \exp(u_1/RT) + (p_2/p_{T2}) \exp(u_2/RT)}; \quad (12)$$

$$\theta_2(p_1, p_2) = \frac{(p_2/p_{T2}) \exp(u_2/RT)}{1 + (p_1/p_{T1}) \exp(u_1/RT) + (p_2/p_{T2}) \exp(u_2/RT)}. \quad (13)$$

Звідси, зокрема, видно, що для ступенів покриття завжди виконується умова  $\theta_1 + \theta_2 < 1$ , тобто адсорбційний шар не представляє собою суцільну плівку, а в ньому завжди залишаються незаповнені адсорбційні центри. Окрім цього, ступені покриття залежать від температури адсорбційного шару. З огляду на малу товщину адсорбційного шару він приймає температуру вугільної матриці. Чим вище температура адсорбційного шару, тим більше молекул переходить з нього в газоподібну фазу.

### 3. МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Використовуючи вирази (12) і (13), можна знайти залежності ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану й води, як від тиску метану, так і від тиску водяної пари в газоподібній фазі.

Перш за все, необхідно знайти характерні значення тисків насичених парів  $p_{T1}$  і  $p_{T2}$  метану й водяної пари відповідно, які відповідають температурі  $T$ . Як випливає з [13], для температури  $T = 300$  К тиск насичення для метану має значення  $p_{T1} \approx 30$  МПа =  $3 \cdot 10^7$  Па. Тиск насичення для водяної пари за такої

самої температури, згідно [14] становить  $p_{T2} = 3.57$  кПа. Окрім цього, необхідно знати енергії зв'язку молекул метану й води з вугільною матрицею. Як показують експерименти [10, 15], енергія зв'язку молекул метану з вугіллям  $u_1$  має значення  $-13.5$  кДж/моль, а енергія зв'язку молекул води з вугільною речовиною  $u_2$ , згідно [16], дорівнює  $-19.0$  кДж/моль. Оскільки ми припустили, що адсорбція відбувається за температури  $T = 300$  К, то для цієї температури маємо  $RT \approx 2.5$  кДж/моль. З урахуванням цього знаходимо відношення  $u_1/RT = 5.4$  та  $u_2/RT = 7.6$ .

Щоб проаналізувати вплив водяної пари на десорбцію метану розміщуємо сухий вугільний зразок у герметичній камері. Потім насичуємо її метаном, створюючи тиск, близький до середнього пластового тиску в непорушеному вугільному пласті вглибині шахти, тобто  $p_1 = 5$  МПа. Причому кожен раз тим чи іншим способом змінюємо вологість у камері зі зразком вугілля. До того ж парціальний тиск водяної пари  $p_2$  будемо збільшувати за лінійним законом у діапазоні  $0-0.072$  кПа, що відповідає зміні відносної вологості  $\tilde{p}_2 = p_2/p_{T2}$  у камері з вугіллям та метаном у діапазоні  $0 \div 2\%$ .

Враховуючи, що у виразах (12), (13) ці тиски входять нормованими на характерні тиски  $p_{T1}$  і  $p_{T2}$ , то слід знайти числові значення відношень  $p_1/p_{T1}$  і  $p_2/p_{T2}$ . Для метану отримуємо  $\tilde{p}_1 = p_1/p_{T1} \approx 0.167$ , а для водяної пари відповідно  $\tilde{p}_{2\max} = p_{2\max}/p_{T2} = 0.02$ . Величина  $\tilde{p}_{2\max}$  відповідає значенню відносної вологості, рівному  $2\%$  в камері, де розміщено вугільний зразок. Зрозуміло, що в результаті насичення вугілля вологою парціальний тиск метану в газовій фазі буде якось змінюватися. Однак, оскільки початковий тиск метану  $p_1$  в камері зі зразком вугілля досить великий, то ця зміна  $\Delta p_1$  буде незначною. Тому, в нульовому наближенні можна вважати, що результуючий тиск газової суміші метану і водяної пари протягом усього експерименту залишається незмінним, тобто  $p = p_1 + p_2 \approx p_1$ . Тоді при фіксованому значенні  $p_1$  вирази (12), (13) для ступенів покриття будуть функціями тільки відносного парціального тиску водяної пари  $\tilde{p}_2$

$$\theta_1(\tilde{p}_2) = \frac{36.97}{1+36.97+1998.2\tilde{p}_2}, \quad (14)$$

$$\theta_2(\tilde{p}_2) = \frac{1998.2\tilde{p}_2}{1+36.97+1998.2\tilde{p}_2}. \quad (15)$$

#### 4. РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Використовуючи вирази (14) і (15), за допомогою програми MatLab отримуємо залежності  $\theta_1(\tilde{p}_2)$  і  $\theta_2(\tilde{p}_2)$  (рис. 1).

Як видно з рис. 1, в міру насичення досліджуваного вугільного зразка водяними парами в діапазоні  $p_2 = 0.0-0.072$  кПа ступінь покриття адсорбційного шару молекулами метану знижується з  $97.5\%$  до  $47.5\%$ , тобто метан переходить у газоподібну фазу (десорбується). При цьому ступінь покриття адсорбційного шару молекулами води зростає з  $0$  до  $51\%$ , тобто молекули водяної пари переходять з газоподібної фази і адсорбуються на поверхні відкритих

тріщин і пор. Температура вугільного зразка підтримується постійною, рівною  $T = 300$  К.

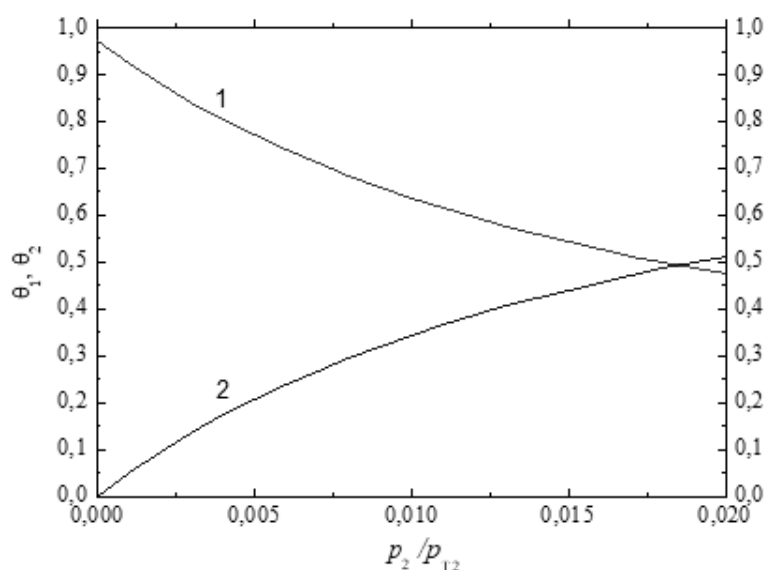


Рисунок 1. Еволюція ступенів покриття адсорбційного шару для метану (крива 1) і водяної пари (крива 2) залежно від відносного тиску водяної пари  $\tilde{p}_2$  над адсорбційним шаром

Таким чином, можна зробити висновок, що в міру підвищення вологості, тобто насичення газоподібної фази над адсорбційним шаром парами води, в результаті конкурентної «боротьби за місця» спостерігається витіснення молекул метану з адсорбційного шару і заміщення їх молекулами води.

Уявімо, що весь метан, який десорбується в результаті зволоження вугілля, ми можемо зібрати в попередньо вакуумовану накопичувальну посудину (НП). Тоді можна знайти, як буде змінюватися тиск  $\Delta p_1$  метану в НП в міру зволоження вугілля. Оскільки величина  $\Delta p_1$  пов'язана з кількістю десорбованого метану, то цю залежність можна виразити через зменшення кількості метану на адсорбційних центрах  $\Delta p_1 = -\gamma \cdot \Delta \theta_1$ . Для знаходження коефіцієнту пропорційності  $\gamma$  для десорбованого метану, що збирається в НП, скористаємося рівнянням стану ідеально газу. Маємо

$$\Delta p_1 V_{НП} = N_{des} k_B T_0, \quad (16)$$

де  $k_B$  – постійна Больцмана,  $V_{НП}$  – об'єм НП,  $T_0 = 273$  К – температура всередині накопичувальної посудини,  $N_{des}$  – кількість десорбованих молекул метану з відкритих тріщин та пор. Але оскільки кількість десорбованих молекул пов'язана зі зміною ступеня покриття  $\Delta \theta_1$  відношенням

$$N_{des} = -N_a \Delta \theta_1, \quad (17)$$

то зміна тиску у накопичувальній посудині буде визначатися виразом

$$\Delta p_1 = -\frac{k_B T_0}{V_{НП}} N_a \Delta \theta_1. \quad (18)$$

Кількість активних адсорбційних центрів, які містяться у відкритих тріщинах та порах досліджуваного зразка вугілля  $N_a$ , можна знайти з відношення  $N_a = mA_m/a_m$ , де  $A_m$  – це питома поверхня відкритих тріщин і пор, в м<sup>2</sup>/кг. Відомо [17], що для вугілля середнє значення  $A_m = 2 \cdot 10^4$  м<sup>2</sup>/кг,  $a_m$  – площа, що приходить на одну сорбційну молекулу метану, а  $m$  – маса досліджуваного вугільного зразка. Згідно [18], маємо  $a_m = 0.2$  нм<sup>2</sup>. З урахуванням цього отримуємо

$$\Delta p_1 = -\frac{k_B T_0}{V_{НП}} \frac{mA_m}{a_m} \Delta \theta_1. \quad (19)$$

Звідси випливає, що коефіцієнт  $\gamma$  між зміною ступеня покриття  $\Delta \theta_1$  і зміною тиску в НП  $\Delta p_1$  визначається співвідношенням

$$\gamma = \frac{mA_m k_B}{a_m V_{НП}}. \quad (20)$$

Вважаючи у (20) масу зразка  $m = 0.02$  кг, об'єм накопичувальної посудини  $V_{НП} = 10^{-3}$  м<sup>3</sup>, отримуємо коефіцієнт  $\gamma = 2.76$  кПа. Тоді вираз (19) для тиску в накопичувальній посудині приймає вигляд

$$\Delta p_1 = -2.76 \cdot \Delta \theta_1 \text{ кПа}. \quad (21)$$

Використовуючи вираз (21), можна уявити еволюцію тиску надлишкового метану, що виділяється внаслідок його десорбції після зволоження вугілля, у вакуумованій накопичувальній посудині, як функцію відносного тиску водяної пари (рис. 2).

З іншого боку, можна знайти об'єм, який займає цей десорбований метан за нормальних умов, тобто при температурі  $T_0 = 273$  К і атмосферному тиску  $p_0 = 101.3$  кПа. Для цього вважаючи метан, що виділився ідеальним газом, скористаємося законом Бойля-Маріотта

$$\Delta p_1 \Delta V = p_0 V_{НП}. \quad (22)$$

Звідки випливає, що

$$\Delta V = \frac{\Delta p_1 V_{НП}}{p_0}. \quad (23)$$



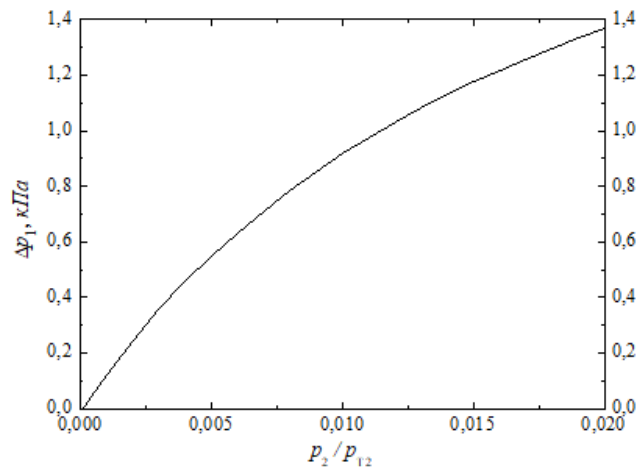


Рисунок 2. Еволюція тиску надлишкового метану, що виділяється в результаті десорбції після зволоження вугілля, у вакуумованій НП об'ємом 1л

Підставляючи в (23) значення  $\Delta p_1$  з (21), отримуємо

$$\Delta V = -2.76 \cdot \Delta \theta_1 \frac{V_{НП}}{p_0}. \quad (24)$$

Тут ми врахували, що  $\Delta \theta_1(\tilde{p}_2) = \theta_1(\tilde{p}_2) - \theta_1^{(0)}$ , а залежність  $\theta_1(\tilde{p}_2)$  визначається виразом (14). Графік залежності (24),  $\Delta V = \Delta V(\tilde{p}_2)$  представлено на рис. 3. Якщо припустити, що парціальний тиск водяної пари плавно змінювався від 0 до  $p_{2\max}$  протягом, наприклад, 10 хвилин, то крива, що представлена на рисунку 3, яка описує кількість метану, що виділилася в результаті десорбції, добре корелює з експериментальними кривими, отриманими у роботі [8].

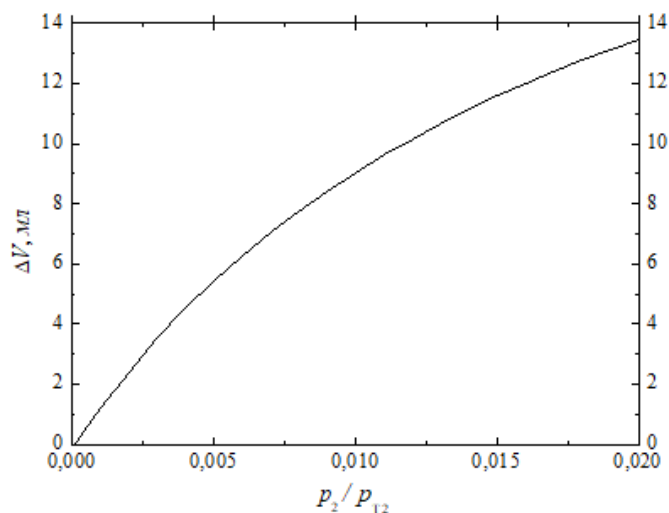


Рисунок 3. Еволюція об'єму метану, приведенного до нормального тиску, що виділилася внаслідок десорбції після зволоження вугілля

## 5. ЕВОЛЮЦІЯ СТУПЕНІВ ПОКРИТТЯ З ЧАСОМ

Оскільки в попередньому розділі ми встановили, що зі зростанням парціального тиску водяної пари відбувається зміна ступенів покриття адсорбційного шару молекулами води і метану, то можна простежити, як протікає з часом процес десорбції метану в результаті заповнення водяною парою відкритих тріщин і пор, які містять на своїй поверхні адсорбований метан.

Розглянемо ситуацію, коли в якийсь момент часу сухий зразок вугілля розміщується у камері, яка містить водяну пару. Тоді молекули води, проникаючи у відкриті тріщини і пори, змінюють тиск водяної пари над адсорбційним шаром. Оскільки згідно [19] характерні часи десорбції метану лежать в діапазоні  $\tau_{des} \sim 10^3 \div 10^4$  с, то природно припустити, що наростання тиску водяної пари у відкритих тріщинах і порах буде відбуватися з близькими характерними часами. Це наростання можна виразити наступною функцією

$$\tilde{p}_2(t) = 0.5\tilde{p}_{2max}(1 + \tanh\delta_i(t - t_0)), \quad (25)$$

де  $\delta_1 = 0.005$ ;  $\delta_2 = 0.01$ ;  $t_0 = 1000$  с. Тут  $\tilde{p}_{2max}$  – максимальний відносний парціальний тиск водяної пари у камері, рівний 0.02;  $\delta = \tau^{-1}$  – це не що інше, як обернений характерний час  $\tau$  заповнення водяною парою відкритих тріщин і пор, що містять адсорбований метан. Графік змінення парціального тиску водяної пари  $\tilde{p}_2 = \tilde{p}_2(t)$  при  $\delta_i = 0.005$ ;  $t_0 = 1000$  с представлено на рис. 4.

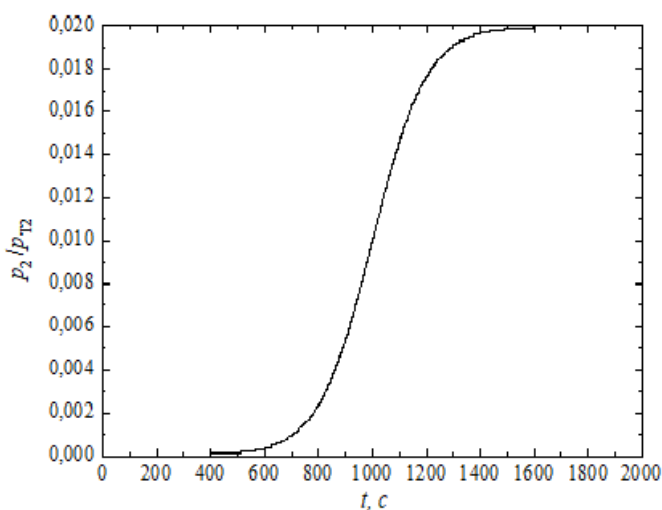


Рисунок 4. Графік зміни відносного тиску водяної пари у відкритих тріщинах і порах відповідно до виразу (25)

Якщо у формули (12), (13) і формули (14), (15) замість тиску  $\tilde{p}_2$  підставити вираз (25), то отримуємо часові залежності  $\theta_1 = \theta_1(t)$  і  $\theta_2 = \theta_2(t)$ , які описують в цьому випадку еволюцію з часом ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану й води відповідно (рис. 5). На цьому рисунку представлено криві еволюції ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану й води для двох значень швидкості заповнення водяною парою порожнот

вугілля. Як бачимо, час процесу десорбції метану обернено пропорційний величині параметра  $\delta_i$  у виразі (25). Іншими словами, чим швидше заповнюються водяною парою відкриті тріщини та пори, тим швидше відбувається десорбція метану. Для кривих 1, 3 характерний час заповнення порожнин вугілля становить  $\tau_1 = \delta_1^{-1} = 200$  с, а для кривих 2, 4  $\tau_2 = \delta_2^{-1} = 100$  с.

Якщо ж десорбуємо з адсорбційного шару метаном заповнену вакуумовану посудину, то використовуючи формули (16)–(21), можна отримати еволюційні криві (рис. 6), які показують, як змінюється з часом тиск метану у цій посудині.

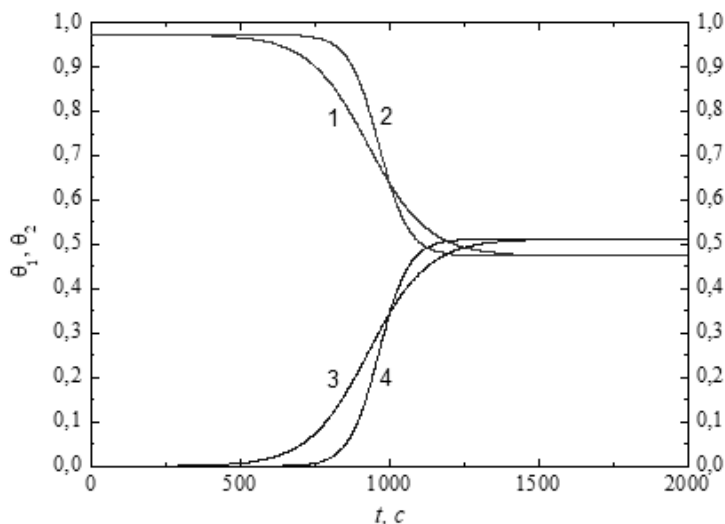


Рисунок 5. Еволюція ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану  $\theta_1 = \theta_1(t)$  (криві 1, 2) й води  $\theta_2 = \theta_2(t)$  (криві 3, 4). По осі абсцис – час процесу в секундах. Для кривих 1, 3 характерний час заповнення водяною парою відкритих тріщин і пор у зразку  $\tau_1 = \delta_1^{-1} = 200$  с, а для кривих 2, 4  $\tau_2 = \delta_2^{-1} = 100$  с

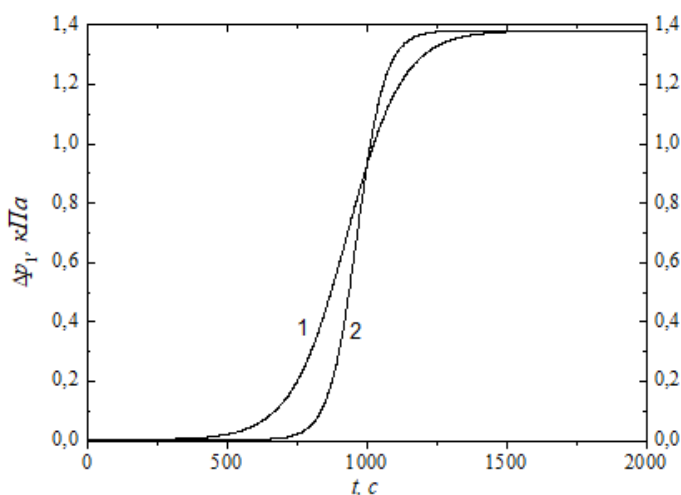
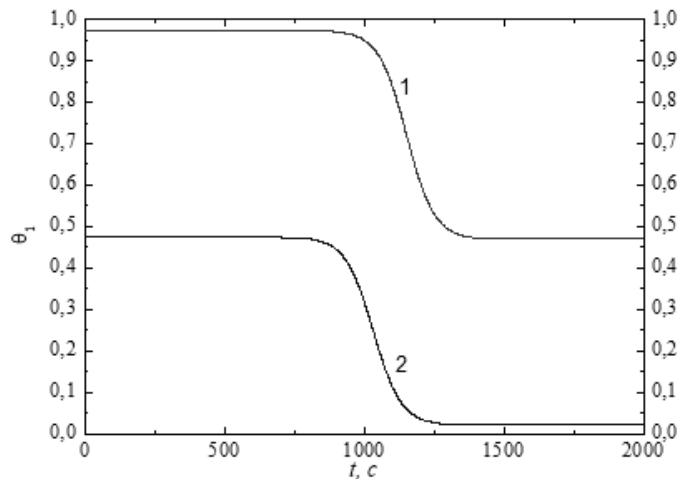


Рисунок 6. Еволюція тиску десорбованого метану в накопичувальній посудині об'ємом 1 л, що виділився в результаті десорбції (крива 1 відповідає параметру  $\delta_1 = 0.005$ , а крива 2 відповідає параметру  $\delta_2 = 0.01$ ). Змінення ступеню покриття перетворено в прирощення тиску НІІ згідно формули (21)

З іншого боку, можна простежити, як зміняться ступені покриття адсорбційного шару молекулами метану й води при розгерметизації контейнеру зі зразком вугілля, розглядаючи вирази (14), (15), як функції тиску  $p_1$ . Ці залежності представлено на рис. 7. Варто мати на увазі, що ми стежимо за кінетикою десорбції «швидкого» метану, який переходить в газоподібну фазу з поверхні відкритих тріщин і пор. Твердотільна ж дифузія абсорбованого метану і подальша його фільтрація («повільний метан»), що розглянута в експериментах [18], нами тут не враховується.



**Рисунок 7.** Еволюція ступеню покриття адсорбційного шару молекулами метану при скиданні тиску метану над зразком вугілля від  $p_{max} = 5$  МПа до  $p_{min} = 0.1$  МПа. Крива 1 відповідає зразку сухого вугілля, а крива 2 – зразку вугілля з природною вологістю 2.0%

Щоб проаналізувати ситуацію, як відбувається процес адсорбції метану у вугіллі, що має різну ступінь природної вологості, можна уявити наступний експеримент. В контейнер, що містить сухий вугільний зразок, плавно нагнітається стиснений метан до тисків, близьких до пластового тиску, тобто  $p = 5$  МПа, що містить різний відсоток водяної пари. Тиск газової суміші змінюється за лінійним законом від 0 до 5 МПа.

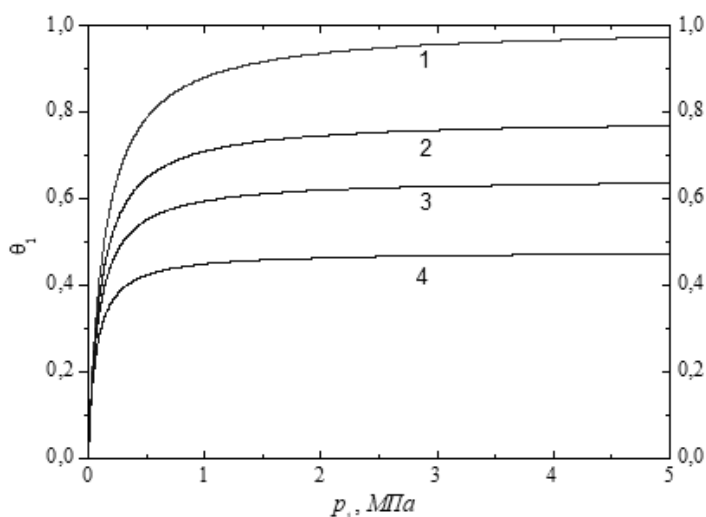
Перетворюючи вираз (12), можна знайти, як буде змінюватися ступінь покриття адсорбційного шару молекулами метану при зміні в камері зі зразком вугілля його парціального тиску  $p_1$  в діапазоні 0–5 МПа при різному ступені насичення вугілля вологою. Маємо

$$\theta_1(p_1) = \frac{7.38 p_1}{1 + 7.38 p_1 + 4.03 x \cdot p_1}, \quad (26)$$

де під  $x$  мається на увазі відсоток вологи у газовій суміші метану й водяної пари, що нагнітається у контейнер зі зразком вугілля. Криві залежностей (26) при різному ступені вологості  $x$  у діапазоні 0÷2.0% представлено на рис. 8.

Як можна побачити з рис. 8, зі зростанням вмісту вологи у вугіллі процес адсорбції метану сповільнюється, та кількість адсорбованого метану істотно знижується.

Представлені на рис. 8 теоретичні залежності, які описують процес адсорбції молекул метану на поверхні відкритих тріщин і пор у вугільних зразках різного ступеня вологості, добре якісно узгоджуються з експериментальними даними по адсорбції метану у вугільних зразках різного ступеня вологості, які отримані у роботі [6].



**Рисунок 8.** Еволюція ступеню покриття метаном адсорбованого шару при різному вмісті в ньому водяної пари. Криві 1–4 відповідають 0%, 0.5%, 1.0% і 2.0% вмісту водяної пари у газоподібній суміші метану й води

## 6. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

В даній роботі досліджено теоретично вплив водяної пари на десорбцію метану з поверхні відкритих тріщин і пор.

Проаналізовано, як змінюються ступені покриття адсорбційного шару молекулами метану й води внаслідок змінення парціального тиску водяної пари у камері, де розміщено зразок вугілля, насичений метаном під тиском 5 МПа. Показано, що при підвищенні вологості за рахунок адсорбції молекул води на активаційних центрах, відбувається витіснення молекул метану з адсорбованого шару на поверхні відкритих тріщин і пор.

Окрім цього, знайдено, як буде змінюватися тиск десорбованого метану, якщо його збирати у вакуумовану посудину. Розглянуто об'ємну кількість десорбованого метану за нормальних умов.

Простежено кінетику десорбції молекул метану води з адсорбційного шару і адсорбції молекул води з парової фази в результаті повільного (квазістатичного) зволоження зразка.

Встановлено, наскільки зміняться ступені покриття адсорбційного шару молекулами метану в сухому зразку вугілля і в зразку з природною вологістю, рівною 2.0%, якщо провести розгерметизацію контейнеру зі зразком вугілля, тобто скинути тиск над зразком до атмосферного.

І, нарешті, теоретично проаналізовано ситуацію, як відбувається процес адсорбції метану у вугіллі, що має різну ступінь природної вологості, шляхом нагнітання у контейнер метану, що містить різний відсоток водяної пари. Показано, що з ростом вмісту в метані вологи процес адсорбції метану сповільнюється, а кількість адсорбованого метану істотно знижується.

Теоретичні криві, отримані у нашій роботі, якісно узгоджуються з експериментальними даними, представленими у роботах [6, 8].

## 7. ВИСНОВКИ

1. Наявність у відкритих пустотах вугілля обмеженої кількості активних адсорбційних центрів і відмінність в енергіях зв'язку молекул метану й води з поверхнею вугілля призводить у зволоженому вугіллі до десорбції метану в результаті конкурентної боротьби за місця.

2. Показано, що в міру зростання природної вологості вугілля процес адсорбції метану в ньому сповільнюється, а кількість метану, який може бути адсорбований на поверхні відкритих тріщин і пір, істотно знижується.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Коликов К.С., Бобнев Ю.Н. (2008). Обоснование технологии снижения газо-выделения угольных пластов на основе повышения их остаточной газоносности при увлажнении. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (4) 321–326.

2. Пащенко П.Н. (2017) Нагрузка на очистной забой по газовому фактору в зависимости от влажности угольного пласта. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (1) 396–403.

3. Ковалева И.Б., Соловьева Е.А. (2004). Влияние влажности на кинетику сорбции метана углями разной стадии метаморфизма. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (8) 83–85.

4. Zhang L., Ren T., Aziz N. (2014). Influences of temperature and moisture on coal sorption characteristics of a bituminous coal from the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 8 (1), 62–78. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT/2014.064429>

5. Hao D., Lei Zhang L., Li M., Tu S. (2018). Experimental study of the moisture content influence on CH<sub>4</sub> adsorption and deformation characteristics of cylindrical bituminous coal core. *Adsorption Science & Technology*. 1–26. <https://doi.org/10.1177/0263617418788444>

6. Guo H., Cheng Y., Wang L., Lu S., Jin K. (2015). Experimental study on the effect of moisture on low-rank coal adsorption characteristics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, (24) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.037>

7. Nie B., Liu X., Yuan S., Ge B., Jia W., Wang C., Chen X. Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture. *Adsorption*. 2016. Vol. 22. No.3, apr.1, pp. 315–325. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9778-9>

8. Wang L., Chen E, Liu S., et al. Experimental study on the effect of inherent moisture on hard coal adsorption–desorption characteristics. *Adsorption*. 2017. Vol. 23, No.5, pp. 723–742. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9889-y>

9. Wang Z., Su W., Tang X., Wu J. (2018). Influence of water invasion on methane adsorption behavior. *International Journal of Coal Geology*. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.08.004>

10. Yang Y., Lin L., Li M., Zhang X., Yang C., Wang Y., Fan B., Chen C., Luo W. (2019). A Multi-Scale Modeling of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption on Coal Molecules and the Water Blocking Effect in Coalbed Methane Extraction. *Applied Sciences*. (9), 3421. 1–12. <https://doi.org/10.3390/app9163421>
11. Х. Цзиньсюань, Лу Яньцзюнь, Е.Ю. Макарова, А.К. Богомолов, Ян Чжоучжун. (2019). Молекулярное моделирование конкурирующей адсорбции метана и углекислого газа в матрице угля в присутствии воды. *Химия твердого топлива*, (5) 20–29. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02898>
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. (1976). Теоретическая физика. Т.5, Ч.1. Статистическая физика. *Москва, Наука*.
13. Friend D., Ely J., and Ingham H. Thermophysical Properties of Methane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. (1989). <https://doi.org/10.1063/1.555828>
14. R. Stull. *Practical Meteorology: An Algebra-based Survey of Atmospheric Science*. (2017) 87.
15. Vasilkovskiy, V., Minieiev, S., Kalugina, N. (2019) Bonding energy and methane amount at the open surface of metamorphic coal. *Essays of Mining Science and Practice. Web of Conferences* (109). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910900108>
16. Jenness, G.R.; Karalti, O.; Jordan, K.D. (2010). Benchmark Calculations of Water–Acene Interaction Energies: Extrapolation to the Water–Graphene Limit and Assessment of Dispersion–Corrected Dft Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* (12) 6375–6381. <https://doi.org/10.1039/c000988a>
17. Ходот В.В. Внезапные выбросы угля и газа. (1961). *Москва: Госгортехиздат*, 64 с.
18. Грег, С., Синг, К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. (1984). *Москва: Мир*, 312 с.
19. Васильковский В.А. Стефанович Л.И., Чеснокова О.В. (2020). Влияние естественной влажности на характерное время десорбции метана из углей различной степени метаморфизма. *Вісті Донецького гірничого інституту*, 47 (2) 23–32.

## REFERENCES

1. Kolikov K.S., Bobnev Yu.N. (2008). Obosnovaniye tekhnologii snizheniya gazovydeleniya ugol'nykh plastov na osnove povysheniya ikh ostatochnoy gazonosnosti pri uvlazhnenii. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, (4) 321–326.
2. Pashchenkov P.N. (2017) Nagruzka na ochistnoy zaboy po gazovomu faktoru v zavisimosti ot vlazhnosti ugol'nogo plasta. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, (1) 396–403.
3. Kovalyova I.B., Solovyova Ye.A. (2004). Vliyaniye vlazhnosti na kinetiku sorbtssii metana uglyami raznoy stadia metamorfizma. *Gornyy informatsionno-analiticheskiy byulleten'*, (8) 83–85.
4. Zhang L., Ren T., Aziz N. (2014). Influences of temperature and moisture on coal sorption characteristics of a bituminous coal from the Sydney Basin, Australia. *International Journal of Oil, Gas and Coal Technology*, 8 (1), 62–78. <https://doi.org/10.1504/IJOGCT/2014.064429>
5. Hao D., Lei Zhang L., Li M., Tu S. (2018). Experimental study of the moisture content influence on CH<sub>4</sub> adsorption and deformation characteristics of cylindrical bituminous coal core. *Adsorption Science & Technology*. 1–26. <https://doi.org/10.1177/0263617418788444>
6. Guo H., Cheng Y., Wang L., Lu S., Jin K. (2015). Experimental study on the effect of moisture on low-rank coal adsorption characteristics. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, (24) 245–251. <https://doi.org/10.1016/j.jngse.2015.03.037>

7. Nie B., Liu X., Yuan S., Ge B., Jia W., Wang C., Chen X. Sorption characteristics of methane among various rank coals: impact of moisture. *Adsorption*. 2016. Vol. 22. No.3, apr.1, pp. 315–325. <https://doi.org/10.1007/s10450-016-9778-9>
8. Wang L., Chen E, Liu S., et al. Experimental study on the effect of inherent moisture on hard coal adsorption-desorption characteristics. *Adsorption*. 2017. Vol. 23, No.5, pp. 723–742. <https://doi.org/10.1007/s10450-017-9889-y>
9. Wang Z., Su W., Tang X., Wu J. (2018). Influence of water invasion on methane adsorption behavior. *International Journal of Coal Geology*. 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2018.08.004>
10. Yang Y., Lin L., Li M., Zhang X., Yang C., Wang Y., Fan B., Chen C., Luo W. (2019). A Multi-Scale Modeling of CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O Adsorption on Coal Molecules and the Water Blocking Effect in Coalbed Methane Extraction. *Applied Sciences*, (9), 3421. 1–12. <https://doi.org/10.3390/app9163421>
11. Tszin'syuan' Kh., Yan'tszyun' L., Макарова Ye.Yu., Bogomolov A.K., Chzhouchzhun Ya. (2019). Molekulyarnoye modelirovaniye konkuriruyushchey adsorbtsii metana i uglekislogo gaza v matritse uglya v prisutstvii vody. *Khimiya tvyordogo topliva*, (5) 20–29. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02898>
12. Landau, L.D., Lifshits, Ye.M. (1976). *Teoreticheskaya fizika*. V. 5, Part.1. *Statisticheskaya fizika*. Moskva, Nauka.
13. Friend D., Ely J., and Ingham H. Thermophysical Properties of Methane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*. (1989). <https://doi.org/10.1063/1.555828>
14. Stull, R. *Practical Meteorology: An Algebra-based Survey of Atmospheric Science*. (2017) 87.
15. Vasilkovskiy, V., Minieiev, S., Kalugina, N. (2019) Bonding energy and methane amount at the open surface of metamorphic coal. *Essays of Mining Science and Practice*. Web of Conferences (109). <https://doi.org/10.1051/e3sconf/201910900108>
16. Jenness, G.R.; Karalti, O.; Jordan, K.D. (2010). Benchmark Calculations of Water – Acene Interaction Energies: Extrapolation to the Water–Graphene Limit and Assessment of Dispersion–Corrected Dft Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys*, (12) 6375–6381. <https://doi.org/10.1039/c000988a>
17. Khodot, V.V. *Vnezaonye vybrosy uglya i gaza*. (1961). *Moskva: Gosgortekhnizdat*, 64 s.
18. Gragg, S., Sing, K. *Adsorbtsiya, udel'naya poverkhnost', poristost'*. (1984). *Moskva: Mir*, 312 s.
19. Vasyly'kovskiy, V.A., Stefanovich, L.I., Chesnokova, O.V. (2020). Vliyaniye yestestvennoy vlazhnosti na kharakternoye vremya desorbtsii metana iz ugley razlichnoy stepeni metamorfizma. *Visti Donets'kogo girnychogo instytutu*, 47 (2) 23–32.

## ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

**Мета.** Провести теоретичний аналіз впливу водяної пари на десорбцію метану з поверхні відкритих порожнин вугільного зразка.

**Методика.** Використовуючи припущення Ленгмюра: мономолекулярність адсорбції та сталість теплоти адсорбції, методами статистичної фізики виведені рівняння для мономолекулярної адсорбції бінарної суміші газів: метану і водяної пари.

**Результати.** Отримано залежності ступенів покриття адсорбційного шару молекулами метану і води в ситуації, коли в камері, де поміщено зразок вугілля, парціальний тиск пари води змінюється за лінійним законом. В рамках квазі-



статичного наближення простежено кінетику десорбції молекул метану з адсорбційного шару та адсорбцію молекул води, якщо процес зволоження зразка з часом протікає за лінійним законом та, коли описується плавною ступінчастою функцією. Теоретично проаналізовано ситуацію, що відповідає процесу адсорбції метану в сухому вугіллі та у зразках, що мають різну ступінь природної вологості. Показано, що зі зростанням вмісту води процес адсорбції метану на поверхні відкритих тріщин і пор сповільнюється, а кількість адсорбованого метану істотно знижується.

**Наукова новизна.** Показано, що основною причиною десорбції метану з відкритих тріщин та пор у зволоженому вугіллі є конкурентна боротьба за місця, що обумовлена наявністю обмеженого числа активних сорбційних центрів та відмінністю в енергіях зв'язку молекул метану і води з поверхнею вугілля.

**Практична значимість.** Проведені дослідження дозволяють зробити висновок, що для дегазації вугільних пластів можна успішно застосовувати процедуру їх зволоження.

**Ключові слова:** відкриті тріщини і пори, ступінь покриття, активаційні центри, десорбція метану, адсорбція молекул води, енергія зв'язку, конкурентна боротьба за місця, квазістатичне наближення

#### ABSTRACT (IN RUSSIAN)

**Цель.** Провести теоретический анализ влияния водяных паров на десорбцию метана с поверхности открытых пустот угольного образца.

**Методы.** Используя допущения Ленгмюра: мономолекулярность адсорбции и постоянство теплоты адсорбции, методами статистической физики выведены уравнения для мономолекулярной адсорбции бинарной смеси газов: метана и водяных паров.

**Результаты.** Получены зависимости степеней покрытия адсорбционного слоя молекулами метана и воды в ситуации, когда в камере, где помещен образец угля, парциальное давление паров воды изменяется по линейному закону. В рамках квазистатического приближения прослежена кинетика десорбции молекул метана из адсорбционного слоя и адсорбции молекул воды, если процесс увлажнения образца во времени протекает по линейному закону и, когда описывается плавной ступенчатой функцией. Теоретически проанализирована ситуация, отвечающая процессу адсорбции метана в сухом угле и в образцах, имеющих различную степень естественной влажности. Показано, что с ростом содержания влаги процесс адсорбции метана на поверхности открытых трещин и пор замедляется, а количество адсорбированного метана существенно снижается.

**Научная новизна.** Показано, что основной причиной десорбции метана из открытых трещин и пор в увлажненном угле является конкурентная борьба за места, обусловленная наличием ограниченного числа активных сорбционных центров и различием в энергиях связи молекул метана и воды с поверхностью угля.

**Практическая значимость.** Проведенные исследования позволяют сделать вывод, что для дегазации угольных пластов можно успешно применять процедуру их увлажнения.

**Ключевые слова:** открытые трещины и поры, степень покрытия, активационные центры, десорбция метана, адсорбция молекул воды, энергия связи, конкурентная борьба за места, квазистатическое приближение

#### **ABOUT AUTHORS**

Stefanovich Leonid, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Deputy Director of the Institute for Scientific Work, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: listef2591@gmail.com

Feldman Edward, Doctor of Physical and Mathematical Sciences, Professor, Chief Researcher, Department of Physics of Coal and Rock, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: edward.feldman.40@gmail.com

Mazur Olga, Candidate of Physical and Mathematical Sciences, Researcher, Department of Physics of Coal and Rock, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: o.yu.mazur@gmail.com