

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 622.831:537.86

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ**д.т.н. Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Васильковский В.А., асп. 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 механізми виходу газу (дифузія, фільтрація або їх суперпозиція).***KINETICS AND MECHANISMS OF DESORPTION OF METHANE FROM COAL**

Alexeev A.D., Vasilkovsky V.A., 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).*

По мере накопления вредных отходов промышленных производств, ухудшения горно-геологических условий добычи угля на больших глубинах все актуальнее становится задача прогноза загазованности, решение которой невозможно без изучения кинетики выхода газа из мелкодисперсных и пористых материалов. Трудности ее изучения обусловлены своеобразием механических, химических и структурных параметров этих веществ. Так, в каменных углях, различная степень метаморфизма, неоднородная пористость, трещиноватость и влажность определяют широкий спектр параметров, влияющих на скорость движения газа, что в свою очередь, затрудняет сравнительный анализ характера десорбции газа. В итоге, как следует из литературы [1-5], до сих пор идет дискуссия, о механизмах десорбции и фазовых состояниях газа в углях. И хотя считается, что в них, как и в других пористых материалах, возможны процессы фильтрации и диффузии, такое предположение не получило до сих пор убедительного экспериментального обоснования.

В данной работе мы изучали кинетику выхода метана из каменных углей методом десорбции в вакуумированный сосуд известного объема. Точность метода определяется точностью измерения объема сосуда, его термостатирования и измерения давления газа, собранного в сосуде. Этот метод свободен от влияния влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. Чтобы исключить дополнительный варьируемый параметр – влажность образца, для опытов использовались предварительно высушенные образцы угля. Компьютерная обработка экспериментальных данных и последующее обсуждение позво-

лили выявить механизмы десорбции и обосновать особенности кинетики выхода метана из каменных углей.

### 1. Экспериментальная часть.

На рис.1 представлена схема установки, с помощью которой контролировался процесс десорбции. по давлению выделившегося из угля газа в накопительный сосуд известного объёма. Установка состоит из металлического контейнера с образцом 1. Посредством вентиля 2 контейнер сообщается с накопительным сосудом 3, давление в котором измеряется ртутно-масляным 4 и образцовым 5 вакуумметрами. Контейнер и накопительный сосуд подключены через вентиль 6 к вакуумному насосу 7. Накопительный сосуд через вентиль 8 может сообщаться с ёмкостью 9, которая погружена в сосуд Дьюара 10 с жидким азотом. Контейнер с углём и накопительный сосуд заключены в термостат 11, выполненный из пенопласта.

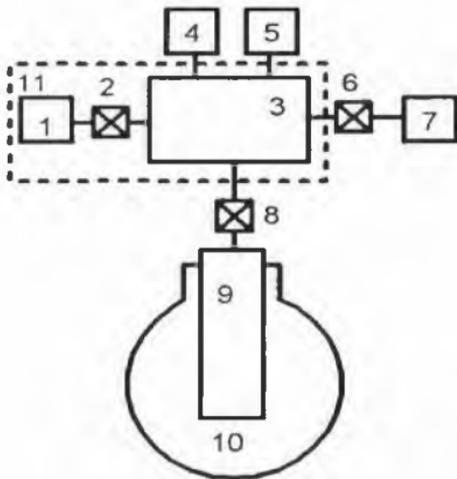


Рис. 1. Схема низкотемпературной десорбционной установки.

После дробления и отсева на ситах уголь сушился при температуре не выше  $370^{\circ}\text{K}$  в течении нескольких часов (угли марок Д, К и Т), а антрацит не менее 30 суток. Качество высушивания контролировалось анализом формы линии спектра ЯМР  $\text{H}^1$ .

Следующим этапом производилась откачка воздуха из контейнера с образцом вакуумным насосом, после чего контейнер подключали к баллону с сжатым метаном, выдерживая образец в метановой атмосфере (0,6 МПа) в течение 14 суток. Далее контейнер с метанонасыщенным образцом при перекрытых вентилях 2, 6, 8 подсоединяли к накопительному сосуду, который, также как и объём 9, был предварительно вакуумирован. После этих операций объём 9 при закрытом вентиле 8 погружался в среду жидкого азота.

В экспериментах фиксировался выход газа как из свободного объёма (между гранулами угля), так и из угольного образца. Первый этап – выход из свободного объёма - быстрый (несколько десятков секунд) не несет необходимой нам информации. Поэтому после замедления процесса регистрировалось количество газа в накопительном сосуде, и при закрытом вентиле 2 производилась его конденсация в сосуде 9. В дальнейшем, при закрытом вентиле 8 и открытом вентиле 2 проводилась десорбция метана из угля. Объём контейнера, масса угля, а также объём накопительного сосу-

да 3 подбирались так, чтобы давление метана, десорбированного из угля в сосуд 3 не могло превышать  $\sim 100$  мм. рт. ст. Таким способом мы сводим к минимуму влияние «опорного» давления в накопительном объёме на процесс десорбции. Контрольные измерения показали, что дополнительное вакуумирование сосуда 3 приводит к росту выделения метана из угля не более, чем на 1%.

В процессе подготовки и проведения экспериментов выполнялись условия:

- а) различные по размеру фракции приготавливались из одного куска угля;
- б) навески угля различных фракций были одинаковыми;
- в) насыщение метаном производилось при одинаковом давлении газа;
- г) регистрация десорбции прекращалась после того, как изменение давления газа в накопительном сосуде было меньше 1 мм рт. ст. за сутки.

Количество газа, выделившееся к моменту регистрации, определялось по известной формуле уравнения состояния газа

$$N = \frac{PV}{KT}, \quad (1)$$

где  $K$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура по шкале Кельвина.

Относительная погрешность определения  $N$  составляла не более 3%. После завершения десорбции открывался вентиль 8, газ конденсировался в объёме 9 и по давлению насыщенных паров контролировался состав выделившегося из угля газа. Во всех случаях примесь других газов зафиксирована не была.

## 2. Методика анализа кинетики десорбции

Чтобы выявить механизмы десорбции метана, мы оценивали влияние размера образца угля на скорость его выхода. Такой подход оправдан, поскольку интенсивности диффузионного и фильтрационного потоков непосредственно связаны с размерами тела, в котором движется газ.

В случае диффузии газа и его истечения в накопительный сосуд плотность газового потока  $I(t)$  через внешнюю поверхность твёрдого тела (ТТ) радиуса  $R$  записывается в виде [6]:

$$I(t) = DR^{-1}[C(R, t) - \nu n(t)] \quad (2)$$

Здесь  $n(t)=[N(t)/V_c]$  – концентрация газа в накопительном сосуде объёмом  $V_c$ ,  $C(R, t)$  – концентрация газа в твёрдом теле вблизи его поверхности,  $\nu$  – растворимость газовых молекул в твёрдом теле, а  $D$  – коэффициент диффузии. Скорость изменения концентрации газа в накопительном сосуде в процессе истечения газа через поверхность  $S$  твёрдого тела описывается уравнением:

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} = I(t) \frac{S}{V_c} = I(t) \frac{4\pi R^2}{V_c} \quad (3)$$

В завершающей фазе нестационарной диффузии (при больших  $t$ ) и при выполнении условия  $V_c / V_{TT} \gg v$  должна наблюдаться экспоненциальная зависимость средней по объему  $TT$  концентрации  $\bar{c}(t)$  и концентрации  $n(t)$  молекул газа в накопительном сосуде от времени  $t$ :

$$\bar{c}(t) = c_0 \exp(-\alpha t), \quad (4)$$

$$n(t) = n_\infty (1 - \exp(-\alpha t)) \quad (5)$$

где  $n_\infty$  – равновесная концентрация газа в накопительном сосуде (после окончания десорбции).

Из (5) следует, что перейдя к параметру  $N_c(t)$  – количество молекул газа, собранного в сосуде, мы получаем удобные для анализа выражения:

$$N_c(t) = N_0 (1 - \exp(-\alpha t)), \quad (6)$$

$$N(t) = N_0 - N_c(t) = N_0 \exp(-\alpha t) - \text{количество молекул газа в образце угля} \quad (7)$$

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} = \alpha N_0 \exp(-\alpha t) - \text{скорость выхода газа (поток) в ходе десорбции} \quad (8)$$

В этих выражениях  $N_0$  – количество газа в угле до начала десорбции. Логическим следствием уравнений (7) и (8) является следующая формула

$$\frac{\partial N(t)}{\partial t} / N(t) = \alpha = D / R^2, \quad (9)$$

где  $\alpha$  – скорость релаксации системы  $TT$ -газ.

Параметр десорбции  $\alpha$  связывает величину потока газа с количеством газа в образце в каждый момент времени.

Применительно к углям, изложенные представления могут оказаться упрощенными. Действительно, радиус  $R$  или длина фильтрационного канала в пористых телах является величиной, строго говоря, неопределенной. Кроме этого, может иметь место комбинация нескольких механизмов выхода газа, что также должно найти отражение в параметрах кривой десорбции. Таким образом, наличие трещин и открытых пор в каменных углях требует отдельного анализа возможного влияния фильтрационного процесса на ход десорбции.

Оценим вид ожидаемой корреляции между размером частиц угля и параметром десорбции  $\alpha$ , когда десорбция имеет только фильтрационную

природу. Характер течения газа в порах будем при этом считать ламинарным. Действительно, в условиях нашего эксперимента скорость газового потока составляет, примерно,  $V=10^{-8}$  м/сек (принималось, что пористость  $\gamma \approx 0,1$ , а проницаемость  $k=10^{-14}$  м<sup>2</sup> (для пор угля диаметром  $d \approx 1000 \text{ \AA}$ ). При плотности метана  $\rho=0,6$  кг·м<sup>-3</sup> и вязкости  $\eta=10^{-6}$  кг·м<sup>-1</sup>·сек<sup>-1</sup> число Рейнольдса составляет примерно  $10^{-12}$ , Поскольку переход течения от ламинарного к турбулентному происходит при числах  $Re > 2000$ , то движение газа в порах угля следует рассматривать как ламинарное истечение.

При стационарном ламинарном течении газа в изотермическом режиме скорость выделения газа из фильтрационного канала описывается выражением [7]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{k S (P_0^2 - P_1^2)}{\eta 2m_0 \beta L}, \quad (10)$$

где  $N$ , как и в (8), - число молекул газа,  $m_0$  - масса одной молекулы,  $S$  - площадь сечения канала,  $\beta$  - коэффициент пропорциональности между давлением и плотностью газа  $\beta = P/\rho$ ,  $L$  - длина канала, а  $P_0$  и  $P_1$  - давления газа на входе и выходе канала, соответственно.

Выражение (10) громоздко для расчетов поэтому, в дальнейшем, воспользуемся приближением  $P_1 \ll P_0$ . Оно соответствует случаю, когда фильтрация осуществляется пористой средой с малой проницаемостью (в углях  $k \approx 10^{-12} - 10^{-18}$  м<sup>2</sup>) и высокой шероховатостью поверхности каналов.

При нестационарном истечении газа выражение (10) в указанном приближении принимает вид [7]:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\kappa S}{\eta \beta m_0} \cdot \frac{1}{L} \left[ P^2 \sum_i \frac{1}{i} e^{-\varepsilon^2 i} \right] = \frac{\kappa S}{\eta \beta m_0} \cdot \frac{G}{L}, \quad (11)$$

а распределение давления по каналу записывается как

$$P(x, t) = \frac{2}{\pi} \sqrt{G \sin \frac{i\pi x}{2L}}. \quad (12)$$

Суммирование в (11) и (12) производится по нечетным  $i$  от единицы до бесконечности, а постоная  $\varepsilon = \pi^2 \kappa P / \eta \beta L^2$ .

Если  $\varepsilon t \gg 1$ , то ряд быстро сходится и можно ограничиться учётом первого его члена. Тогда скорость релаксации  $\alpha$  фильтрационного процесса будет описываться выражением

$$\alpha = \left( \frac{\partial N}{\partial t} / N \right) = \frac{\kappa P}{A \eta L^2} e^{-\frac{\varepsilon}{2} t}, \quad (13)$$

где  $A$  – безразмерный коэффициент, зависящий от характера распределения давления по каналу.

Видно, что при ламинарной фильтрации параметр  $\alpha$  зависит от времени явно и косвенно через изменяющееся давление (параметр в  $\epsilon$ ). Отсюда следует, что и отношение  $\alpha_1/\alpha_2$  при сравнении значений  $\alpha$  в каналах  $L_1$  и  $L_2$  есть величина также зависящая от времени.

В более близком нам случае фильтрации газа открытыми порами гранул угля размером  $R$  выражение для потока при  $\epsilon \gg 1$  имеет вид:

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right) = \frac{4\pi\gamma k}{m_0\beta\eta} RP^2 e^{-\alpha}, \quad (14)$$

где  $\gamma = (V_n/V_{тр}) = (S_n/S_{тр})$  – пористость угля,  $V_n$  и  $S_n$  – объем пор в грануле и площадь их сечения, а  $V_{тр}$  и  $S_{тр}$  – объем и площадь поверхности гранул.

Количество газа в открытых порах гранулы равно

$$N = B \frac{\pi}{m_0\beta} R^3 Pe^{-\frac{\epsilon}{2}t}, \quad (15)$$

где  $B$  также, как и  $A$  в (13), безразмерный коэффициент.

Тогда для гранул угля размерами  $R_1$  и  $R_2$  отношение  $\alpha_1/\alpha_2$  принимает вид

$$(\alpha_1/\alpha_2) = \left(\frac{R_2}{R_1}\right)^2 \left[ \frac{P_1 e^{-0.5\epsilon_1 t}}{P_2 e^{-0.5\epsilon_2 t}} \right]. \quad (16)$$

Отметим, что при нестационарном фильтрационном процессе, параметр  $\alpha$  в завершающей стадии десорбции зависит от времени только при ламинарном течении газа. Это является следствием квадратичной зависимости потока от давления в канале ( $\partial N/\partial t \sim (\Delta P^2)$ ). В этом состоит отличие ламинарного течения от турбулентного ( $\partial N/\partial t \sim \Delta P$ ) или течения газа в ходе диффузии [8].

Из изложенного видно, что использование модели ламинарной фильтрации для интерпретации экспериментальных данных сопряжено с определенными трудностями, так как неизвестно не только давление газа при истощении десорбции, но и соотношения этих давлений в каналах различной длины. В реальном эксперименте может иметь место суперпозиция нескольких механизмов выхода газа. Как будет показано в экспериментальном разделе, их коллективное влияние существенно преобразует кинетику десорбции метана из угля.

### 3. Десорбция метана из каменных углей

На рис.2-5 представлены результаты измерений и соответствующие интерполяционные кривые десорбции метана из марок углей Д, К, Т и А

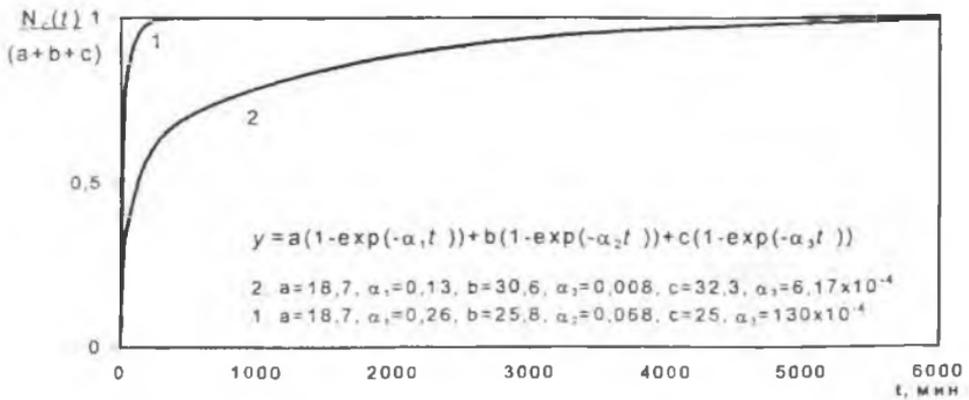


Рис. 2. Характер десорбции метана из угля марки А: 1) 0,2-0,25мм; 2) 2,0-2,5мм.

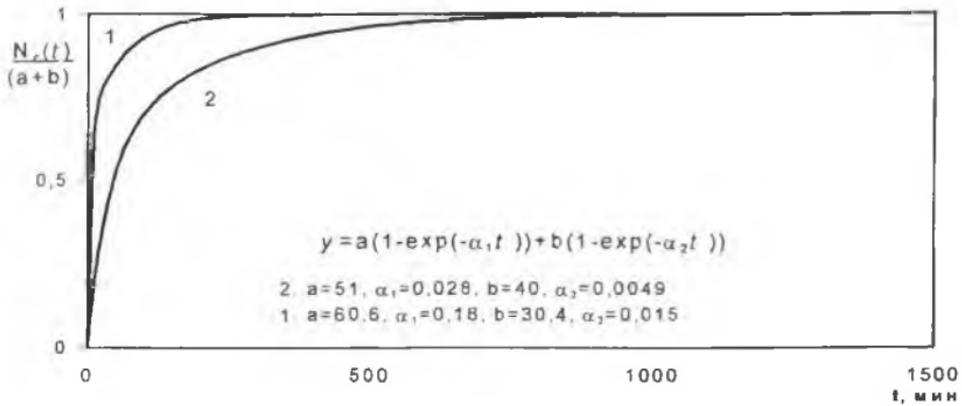


Рис. 3. Характер десорбции метана из угля марки Т: 1) 0,2-0,25мм; 2) 2,0-2,5мм.

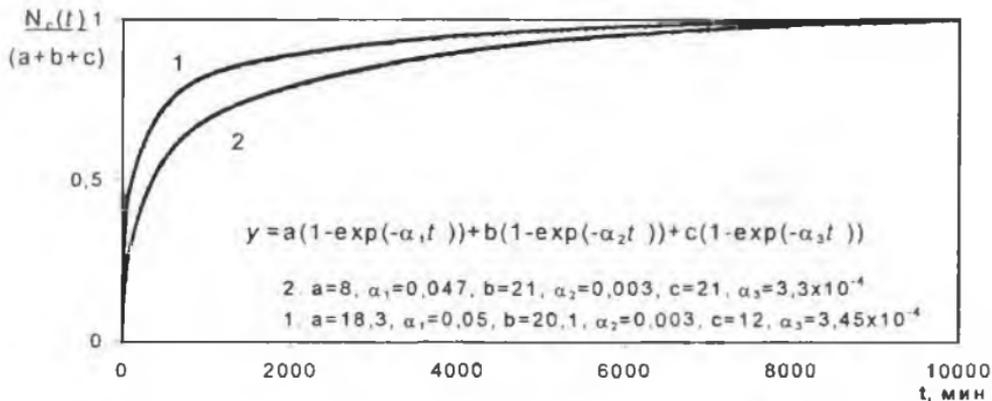


Рис. 4. Характер десорбции метана из угля марки D: 1) 0,2-0,25мм; 2) 2,0-2,5мм.

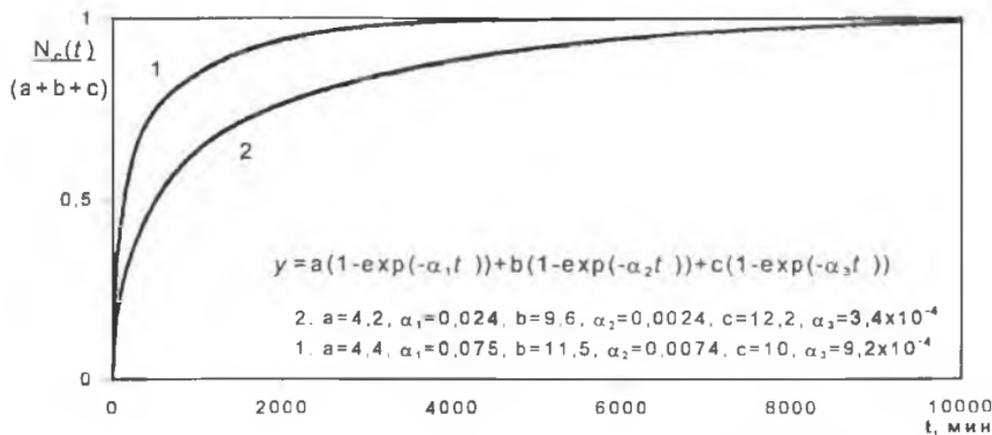


Рис. 5. Характер десорбции метана из угля К :1) 0,2-0,25мм, 2) 2,0-2,5мм.

для фракций 0,2–0,25 мм и 2,0–2,5 мм. Значения  $\alpha$  на рисунках приведены в  $(\text{мин}^{-1})$ .

Экспериментальные значения функции  $N_c(t)$  использовались для компьютерного подбора интерполяционной кривой вида  $y = N_c(t) = N_0(1 - \exp(-\alpha t))$ . Было замечено, что при построении промежуточных интерполяционных кривых (по мере выхода метана) параметр  $\alpha$  непрерывно уменьшается так, что  $\alpha_1 > \alpha_2 > \dots > \alpha_n$  для  $t_1 < t_2 < \dots < t_n$ . Это свидетельствует о том, что кривая  $y = N_c(t)$  в действительности представляет собой суперпозицию непрерывного ряда функций вида  $N_{c_i}(t) = (N_{0_i})(1 - \exp(-\alpha_i t))$ . На практике без существенной потери информативности можно ограничиться суммой трех указанных функций.

#### 4. Обсуждение результатов

Общие физические представления о нестационарном истечении газа из пористого твердого тела позволяют предположить, что первое – наибольшее значение  $\alpha_1$  в интерполяционной функции

$$y = a(1 - \exp(-\alpha_1 t)) + b(1 - \exp(-\alpha_2 t)) + c(1 - \exp(-\alpha_3 t)) \quad (17)$$

определяется выходом газа из приповерхностного слоя гранул угля: в этом случае градиент концентрации и давления газа максимален. Второе по величине значение  $\alpha_2$  логично связать с переходным процессом, когда в ходе десорбции максимальная концентрация газа перемещается от поверхностного слоя к центру гранулы (при постоянной разнице концентраций  $\Delta p$  растёт  $r$ ). И, наконец, для последнего этапа десорбции параметр  $\alpha_3$  отражает выход газа при постоянном значении  $r = R$ , но убывающей разнице концентраций. Это значение  $\alpha$  представляет для нас наибольший интерес, так как оно зависит от размера гранулы угля. Поэтому далее при сравнении  $\alpha_3$  в различных по размеру гранулах угля ( $R_1$  и  $R_2$ ) мы используем обо-

значения  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$ , подразумевая их соответствующие значения в последней экспоненте разложения (17).

Сравнительный анализ хода кривых на рисунках 2-5 обнаруживает две особенности. Первая – для фракций угля меньшего размера коэффициент  $\alpha$  при первой экспоненте в разложении (17) превышает аналогичный параметр в случае большей фракции. Это можно объяснить тем, что в мелких фракциях доля приповерхностного слоя (и метана в нём) в общем объёме гранул превышает эту долю в гранулах большего размера.

Наиболее интересна другая особенность: в последнем слагаемом функции (17) при переходе от гранул 0,2-0,25 мм к гранулам 2,0- 2,5 мм вместо изменения параметра  $\alpha$  в 100 раз этого изменения либо не удалось зарегистрировать, как в углях марки Д, либо оно значительно отличается от ожидаемого. Так, для антрацитов  $\alpha_1/\alpha_2 \approx 25$ , а для углей промежуточной степени углефикации (К и Т) наблюдается соотношение  $\alpha_1/\alpha_2 \approx 3$ . Дополнительные измерения в углях с другими размерами гранул позволяют заключить, что в общем виде для антрацита выполняется соотношение  $\alpha_1/\alpha_2 = (R_2/R_1)^{3/2}$ , а для углей марок К и Т –  $\alpha_1/\alpha_2 = (R_2/R_1)^{1/2}$ .

Приблизиться к пониманию механизма выхода метана можно, если допустить, что каждая гранула угля состоит из более мелких образований – глобул, объём между которыми есть объём трещин и открытых пор (аналогично модели, предложенной в [8,9]). 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 рассматривать как результат иссечения «однородного» тела этими каналами. Главное это то, что эти образования очень малы ( $r_{\text{глобулы}} \ll R_{\text{гранулы}}$ ), распределены по всему объёму гранул и через транспортные каналы сообщаются с поверхностью угля. В такой модели диффузия угля 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  $\alpha$  от размера частиц наиболее сильная и близка к зависимости определяемой механизмами диффузии или фильтрации. Учитывая пористую структуру антрацита, твердотельную диффузию, как основной механизм выделения газа, следует отбросить. Действительно, наличие открытых пор приводит к разделению гранул на более мелкие блоки и, по аналогии с углями марки Д, этот фактор должен устранять зависимость  $\alpha$  от  $R$ . Более того, в этом случае трудно объяс-

нить изменение показателя степени в (9) от 2 до  $\approx 1,5$ .

Кинетику десорбции можно объяснить, если предположить, что газовый поток в открытых каналах антрацита на конечной стадии десорбции обеспечивается другими источниками газа. Причем плотность потока в этих каналах должна быть одинакова для различных фракций угля в системе координат времени  $\tau=1/\varepsilon$ . Действительно, условие равенства плотностей потоков для гранул  $R_1$  и  $R_2$ , согласно формуле (14), имеет вид

$$(P_1^2 / R_1) \cdot e^{-\varepsilon_1 \tau_1} = (P_2^2 / R_2) \cdot e^{\varepsilon_2 \tau_2} \quad (18)$$

Отсюда следует, что, при соответствующих каждому размеру гранул значениях  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , соблюдается равенство:  $(P_1/P_2) = (R_1/R_2)^{1/2}$ .

Поэтому для соотношения скоростей релаксации получаем :

$$(\alpha_1/\alpha_2) = (\tau_2/\tau_1) = (\varepsilon_1/\varepsilon_2) = (P_1/R_1^2)(R_2^2/P_2) = (R_2/R_1)^{3/2}. \quad )$$

Если  $R_2 = 10R_1$ , то  $(\alpha_1/\alpha_2)^{3/2} \approx 30$ , что близко к экспериментально полученной величине в антраците.

Относительно природы источника фильтруемого газа выскажем некоторые предположения. Это могут быть более мелкие микро- и субмикropоры, газ из которых поступает путем кнудсеновской диффузии в широкие каналы. Длина этих, примыкающих к каналам, пор в своём среднем значении пропорциональна радиусу гранулы. С другой стороны, суммарная площадь зияния отверстий этих пор по длине фильтрационного канала также пропорциональна размеру гранулы. Таким образом, результирующий фильтрационный поток в одном канале не будет зависеть от его длины. В этом случае плотность поступающего в фильтрационный канал суммарного газового потока не будет зависеть от величины гранулы, что обеспечивает выполнение условия (18).

Нельзя игнорировать вероятность наличия и другого механизма наполнения свободным газом фильтрационного канала – десорбцию газа сорбированного на стенках каналов. Этот “конденсат” после разгрузки сорбционной камеры и нарушения равновесного состояния системы свободный газ-“конденсат” также может обеспечивать подпитку фильтрационного процесса.

Отдельного обсуждения требует характер десорбции метана из углей промежуточной степени углефикации (К и Т). Эти угли образуют целый класс пористых материалов, для которых параметры  $\alpha$  различны, но при этом сохраняется постоянство соотношения  $\alpha_1/\alpha_2$ . Логично предположить, как в [8], 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 глобул с последующей фильтрацией газа открытыми порами и трещинами. Будем считать, что гранула угля радиуса  $R$  состоит

из шарообразных образований – глобул, размер которых значительно меньше  $R$ . Пространство между глобулами  $V_n = V - V_{gr}$  представляет собой фильтрационный объем, в который метан из глобул выделяется путем диффузии. Таким образом, следует описать процесс фильтрации в шарообразном пористом теле, равномерно заполненном источниками газа конечного размера.

Своеобразие физики этого процесса состоит в трансформации традиционных представлений о фильтрационном объеме как канале фильтрации и площади сечения потока газа. Действительно, распределение источников газа по объему гранулы приводит к необходимости рассматривать это сечение как сумму площадей поверхностей всех глобул в грануле. Соответственно и фильтрационный объем – это объем всех открытых пор, куда истекает газ после диффузии.

Согласно такой модели газ, выделяемый источниками в шаровом слое радиуса  $r$  и толщиной  $dr$ , будет испытывать эффект фильтрации при движении на отрезке пути длиной  $(R-r)$ . Поэтому выражение для потока газа из этого слоя, следуя уравнению (10), запишем в виде

$$d\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{d-f} = \frac{k\rho_s}{2\eta\beta m_0} \left[ \frac{p^2(r)}{(R-r)} \right] \cdot 4\pi r^2 dr, \quad (19)$$

где для описания суммарной поверхности глобул в грануле мы ввели параметр плотности поверхности глобул  $\rho_s = \Sigma S_{gr}/V$ , то есть площадь поверхности глобул в единице объема угля.

При равномерном распределении одинаковых источников газа определение потока из всей гранулы сводится к интегрированию, в результате чего для предела  $P_1 \rightarrow 0$  получаем

$$\left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{d,f} = Y \frac{k\rho_s}{\eta m_0 \beta} (P_0^2 R^2) e^{-\varepsilon t} \quad (20)$$

где  $Y$  – численный коэффициент интегрирования.

Количество газа в фильтрационном объеме приведено в выражении (15), поэтому в нестационарном режиме истечения для параметра  $\alpha$  имеем

$$\alpha = \left[ \left(\frac{\partial N}{\partial t}\right)_{d,f} / N \right] = X \frac{k\rho_s}{\eta} (P_0 / R) e^{-\frac{\varepsilon}{2} t}, \quad (21)$$

где  $X$  – безразмерный коэффициент.

Учитывая равенство плотностей потока газа при диффузии из глобул, а также, проведя аналогичный (как для антрацита) расчет, для гранул  $R_1$  и  $R_2$  получаем

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \left( \frac{R_2}{R_1} \right) \cdot \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^{1/2} = \left( \frac{R_2}{R_1} \right)^{1/2}.$$

В случае, когда  $R_2/R_1 = 10$ , соотношение  $\alpha_1/\alpha_2$  будет составлять  $\approx 3$ , что близко к экспериментальному значению в углях марки К и Т.

Сравнение выражений (19) и (23) показывает, что введение в анализ распределенных по объему гранулы “объемных” источников газа приводит к ослаблению зависимости параметра  $\alpha$  от размера частиц угля.

Таким образом, можно констатировать, что кинетика десорбции метана из каменных углей имеет как диффузионную, так и фильтрационную составляющие: газ после диффузии поступает в фильтрационные каналы, которые “регулируют” скорость его выхода из угля. Характер диффузии в каменных углях марок Д, К и Т отличается от диффузии газа в антраците. В первом случае она происходит из распределенных по объему *объемных* источников – глобул – и, в этом смысле, можно говорить о твердотельной диффузии. В антраците диффузия происходит из других – *линейных* – источников газа в виде, примыкающих к более широким транспортным каналам, микро- и субмикро- пор. Здесь имеет смысл говорить о кнудсеновской диффузии [8].

Наиболее важным результатом исследования является обнаруженная, общая для каменных углей и антрацита, особенность: *при десорбции в системе координат времени  $\tau = l/\varepsilon$  плотность газового потока в фильтрационном канале не зависит от размера образца угля*. Причина этого явления заключается в существовании мельчайших первоисточников газа, диффузионный поток из которых не зависит от размера гранулы угля.

Характер кривых десорбции, представленных на рисунках, показывает, что скорость десорбции метана в углях марки Д, К, и Т определяется их «диффузионными способностями»: интенсивность диффузионного потока метана при переходе от угля Д к углям Т возрастает и, соответственно, сокращается общее время десорбции. Рост диффузионного потока сопровождается увеличением градиента давления газа в порах. При этом возникают условия, при которых градиент давления оказывается достаточным для регистрации эффекта фильтрации (зависимость скорости десорбции от размера угля).

Иной вариант трактовки изменения скорости десорбции – рост фильтрационных возможностей – следует отбросить, так как в этом случае характер десорбции во всех углях был бы таким же, как и в углях марки Д. Наоборот, логично предположить, что в угле Д размер открытых пор настолько велик, что их возможное уменьшение при переходе к К и Т – углям существенно не отражается на скорости выхода газа.

В заключение, еще раз обратимся к углям марок Д, К и Т и обсудим возможные причины обнаруженной нами корреляции между интенсивностью диффузионного потока и уровнем метаморфизма этих углей. Как известно [5], степень метаморфизма определяется относительным содержанием

ем алифатической и ароматической составляющих угля. В этой связи следует обратить внимание на то обстоятельство, что основным сорбентом, определяющим метаноемкость угля, являются алифатические образования в его структуре. Способность алифатики к сорбции метана позволяет интерпретировать насыщенный метаном уголь как вещество со свойствами твердого раствора. Определяющая роль алифатики как сорбента метана тем более убедительна, что ароматическая составляющая угля – плотные углеродные слои со структурой близкой к графиту, по – видимому не способна к быстрой и интенсивной абсорбции метана, кроме образования интеркаляций [10].

Способностью графитоподобной ароматики угля, как графита к интеркаляции метана обычно необоснованно пренебрегает. Между тем, именно этим можно объяснить рост метаноемкости по мере метаморфизации угля [4] и дополнительную отдачу метана нагревом. Поглощение метана углем должно сопровождаться повышением температуры матрицы поглотителя и в этой связи калориметрические исследования этого процесса были бы также весьма интересны.

Авторы признательны д.ф.-м.н. профессору Фельдману Э.П. за интерес к нашей работе и полезные замечания.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Peters V.,Jungen H. Brenstoffchemie, Februar, 1965, 2, Bd. 46.
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. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шфхтах. –М.: Наука, 1987.
5. Алексеев А.Д.,Зайденварг В.У.,Синолицкий В.В.,Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. –М.: Недра, 1992, 183 с.
6. Gunter I. Etude de la liaison gas charbon. Rev/ Industrie Minerale, Octjber, 1965.
7. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.-Л.: ОГИЗ, 1947, 244 с.
8. 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.
9. Желтов Ю.П., Золотарев П.П. О фильтрации газа в трещиноватых породах. –ПМТФ, 1962, №5.
- 10.Булаевский Л.Н. Сверхпроводящие и электронные свойства слоистых соединений. УФН, 1975, т.116,вып. 3.