

ОСОБЕННОСТИ ДЕСОРБЦИИ ГАЗА ИЗ ПОРОВОЙ СТРУКТУРЫ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ

к.ф.-м.н. Кириллов А.К. (ИФГП НАН Украины)

Пропонується враховувати нелінійність рівняння дифузії для процесу десорбції. Показано можливість такого підходу при аналізі кривих десорбції метану.

SPECIFIC CHARACTERISTICS OF GAS DESORPTION FROM PORE STRUCTURE OF FOSSIL COAL

Kirillov A.K.

It is offered to take into account nonlinearity of the equation of diffusion for process desorption. The opportunity of such the point of view is shown at the analysis of the methane desorption curves.

Введение

Уголь является сложной многомолекулярной системой, которую с полным основанием можно отнести к полимерам. Формирование молекулярной структуры угля происходило в течение многих миллионов лет, претерпевая последовательные стадии метаморфизма. Последовательная модификация надмолекулярной и молекулярной структуры происходила от углей низкой стадии метаморфизма, бурых углей, через длиннопламенные угли, к антрацитам и суперантрацитам.

Поэтому ископаемые угли не являются сплошными твердыми телами. Тем более их нельзя отнести к телам, имеющим упорядоченную, кристаллическую, структуру. По условиям формирования их можно считать насыщенным полимерным раствором, где в качестве растворителя выступает водно-метановая среда. При определенном температурном режиме и давлениях образовывалась поровая система в угольных пластах, в которой концентрировался метан. Частично молекулы метана внедрялись в сложную молекулярную структуру полимерных цепей, образуя слабые водородные связи.

Полимерные растворы, в которых объемные доли растворителя и полимера сравнимы, называются концентрированными. В пределе полного отсутствия растворителя получается чистое полимерное вещество. В зависимости от характера и силы взаимодействия звеньев концентрированный полимерный раствор или чисто полимерное вещество может пребывать в одном из следующих четырех фазовых состояний: кристаллическом, стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем [1,2].

Многие свойства кристаллического состояния полимеров похожи на соответствующие свойства кристаллов низкомолекулярных веществ. Отличие заключается в том, что отдельные звенья полимерного вещества свя-

заны в длинные цепочки. Поэтому невозможно образование идеальной бездефектной структуры по кинетическим причинам [3]. Чаще всего полимеры образуют лишь частично-кристаллическую фазу, где кристаллические области разделены аморфными прослойками. Подобной структурой обладают ископаемые угли. Характерное расстояние между атомами углерода в основной структуре угля – ламелях, составляет 0,136–0,14 нм, расстояние между слоями 0,35–0,4 нм [4, 5].

Полимерное вещество в высокоэластичном состоянии обладает способностью претерпевать большие упругие обратимые деформации. Если макромолекулы полимерного вещества не сшиты ковалентными химическими связями, то при повышении температуры (или давлении) «размораживается» движение не только отдельных звеньев и участков цепей, но и движение макромолекул как целого относительно друг друга. Полимерное вещество начинает течь. То есть происходит переход от вязкопластического состояния к вязкотекучему. Вязкотекучее состояние называют также состоянием полимерного расплава [2].

В значительной части ряда метаморфизма углей углеродная слоевая структура является преобладающей. Ее упорядоченность возрастает при переходе к антрацитам, а наибольшим совершенством обладает в чистом углероде. К ней прикрепялись боковые молекулярные цепи, взаимодействие которых со слоевой углеродной структурой обеспечивало жесткость всего каркаса надмолекулярной структуры угля.

Важным параметром структуры, влияющим на термодинамическую устойчивость угольной системы, кинетику взаимодействия с различными реагентами, является молекулярная и надмолекулярная упорядоченность структурных единиц. Принцип минимума свободной энергии системы требует оптимальной взаимной упаковки макромолекул и их структурных единиц для реализации между ними максимально электродонорных и электрона-акцепторных взаимодействий [5].

Любая полимерная система характеризуется линейной памятью и объемными взаимодействиями. Для теоретического описания такой системы необходимо выделить безразмерные большие и малые параметры. При описании полимерных жидкостей имеются два таких больших параметра. Первый – это число звеньев цепи $N \gg 1$. Кроме того имеется иерархия взаимодействий: энергия ковалентных связей E_1 (~5 эВ) и энергия связей между звеньями или молекулами растворителя E_2 (~0,1 эВ), т.е. $E_1/E_2 \gg 1$. Поэтому при комнатной температуре ковалентные связи не могут разрываться ни за счет температурных флуктуаций, ни за счет взаимодействий. Линейную память вдоль полимерной цепи определяет энергия ковалентной связи E_1 , в то время как взаимодействие звеньев с энергией E_2 определяет объемное взаимодействие [1, 2].

Процессы переноса метана в пористых средах

Наличие свободных емкостей в угольной молекулярной структуре при наличии градиентов концентрации метана на свободной поверхности

горного массива создают условия для его диффузии в твердой неоднородной среде. Поэтому существует зона выветривания, имеющая протяженность по глубине $h = 300-500$ м под границей атмосфера-земная кора. Толщина этой зоны позволяет оценить эффективный коэффициент диффузии метана через слои горных пород и время его диффундирования. Для плоского слоя характерное время диффузии определяется согласно выражению [1]:

$$\tau = \frac{h^2}{D_{\text{eff}}}, \quad (1)$$

Принимая значения $D_{\text{eff}} = 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ и $h=500$ м, получаем характерное время установления стационарного распределения метана в поверхностных слоях, $\tau = 80$ млн лет.

Реально перенос газовых составляющих с больших глубин определяется проницаемостью вышележащих слоев и процессом «фильтрации». Об этом свидетельствуют измерения интенсивности выделения метана из скважины, которая изменялась в противофазе с изменением атмосферного давления. При изменении давления на 20-30 мм рт. ст. скорость выделения метана увеличивалась на $\approx 50\%$ [6].

Определим эффективный коэффициент диффузии в этом процессе, если известно [6], что в среднем за сутки выделялось около 190 м^3 в пересчете на один квадратный метр почвы. При стационарном процессе справедлив закон Фика

$$F = -D_f \frac{d\rho}{dh}, \quad (2)$$

где $[F] = \frac{\text{кг}}{\text{м} \cdot \text{с}}$, ρ - плотность метана.

С учетом данных [6] можно получить эффективный коэффициент фильтрации D_f , если принять, что на глубине $h=800$ м давление метана в угольном пласте $P_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$. Решение для плотности имеет известный вид [7]:

$$\rho = \rho_0 - \frac{1}{D_f} \int_0^h F dh'. \quad (3)$$

При постоянном потоке F можно получить значение $D_f = 27,5 \text{ м}^2/\text{с}$. Подстановка этого значения коэффициента диффузии в выражение (1) дает характерное время фильтрации 1,5 часа. Для образца размером $R = 5 \text{ мм} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ м}$ получим характерное время фильтрации $\tau \approx 10^{-6} \text{ с}$ при том же значении D_f .

Как видно, в отличие от твердотельной диффузии фильтрационные процессы могут проходить со значительно большей скоростью, поскольку при этом перенос происходит по системе трещин и открытых пор. В мо-

мент разгрузки угольного пласта происходит достаточно быстрое перераспределение горного давления, приводящее к внезапным выбросам метана и угля. На коротких временных масштабах в первую очередь за этот процесс ответственен процесс фильтрации.

Ископаемые угли представляют собой достаточно сложно организованные системы молекул, включающие также поры и трещины. В зависимости от фазового состояния метана, его десорбция происходит с различной скоростью. Используемые при этом уравнения, предполагают изотропность и однородность распределения физических параметров в образцах угля. На самом деле только в таком приближении, а также при малых градиентах концентраций и давлений справедливо уравнение диффузии, имеющее вид в одномерном случае:

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}, \quad (4)$$

где n – концентрация.

На процессы переноса в несплошной пористой среде влияют два эффекта: наличие закрытых пор, которые с одной стороны являются для молекул газа «ловушками» и замедляют процессы переноса, а с другой – способствуют анизотропии пробегам частиц при дегазации [8,9]. На различных этапах десорбции метана из угля преобладают различные факторы. Поэтому, более общим для описания переноса частиц в неоднородной среде является так называемое телеграфное уравнение, которое мы приводим для плотности распределения частиц $p(x,t)$:

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \theta \frac{\partial^2 p}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \quad (5)$$

Кроме того, вместо закона Фика (2) выполняется закон Максвелла-Каттанео [9]:

$$j = -D \frac{\partial p}{\partial x} - \theta \frac{\partial j}{\partial t}, \quad \theta > 0. \quad (6)$$

Уравнение (5) позволяет учитывать три временные области: 1) $(0, t_1)$ – баллистический перенос; 2) (t_1, t_2) – мезоскопическая диффузия; 3) (t_1, ∞) – режим нормальной диффузии (гауссовой). Напомним, что режим нормальной диффузии предполагает, что показатель степени в выражении для коэффициента диффузии равен единице:

$$D = \frac{\langle \xi^2 \rangle}{2t^\mu}. \quad (7)$$

В числителе стоит квадрат среднеквадратического отклонения частицы в процессе блужданий (в смысле «броуновских»). Если $\mu < 1$, имеет место субдиффузия, при $\mu > 1$ – супердиффузия.

Показатель μ связан со структурой среды, в которой происходит перенос частиц, и при наличии пористости позволяет определить так называемую фрактальную размерность системы пор [10, 11]. Более того, наличие супердиффузии свидетельствует об отклонении пробегов частиц от гауссова распределения. При $t \rightarrow \infty$ справедливо равенство $\mu = \frac{\alpha}{\beta}$. Числитель характеризует фрактальность пространства, в котором происходит перенос, а знаменатель определяет вероятность мгновенного скачка на длину ℓ из одной точки пространства в другую – «полета Леви», $\phi(\ell) = 1/\ell^{1+2\beta}$. В результате конкуренции двух процессов временная зависимость решения уравнения переноса имеет вид, отличный от классического решения, известного для уравнения диффузии, $\sim t^{-1/2}$ [12].

В двух случаях – фрактальном блуждании частицы и блуждании на фрактале, асимптотические зависимости отличаются. В первом случае $p(x, t) \sim t^{-\alpha/\beta}$, во втором $p(x, t) \sim t^{-\alpha/2\beta}$, то есть медленнее. При блуждании на фрактале частица может быть заперта между кластерами, совершая многократные столкновения. При этом показатель $H = \alpha/2\beta$ будет находиться в интервале $(0, 1/2)$, и режим супердиффузии не реализуется. Напротив, при фрактальном блуждании частиц возможно ускорение их переноса и баллистический режим ($H > 1/2$). Поэтому исследование вида зависимости процесса десорбции метана из пористых сред позволяет ответить на вопрос о виде уравнения, необходимого для адекватного описания переноса молекул на всех этапах десорбции.

Модельные представления экспериментов по десорбции

В качестве модельной зависимости от времени процесса десорбции обычно используют логистическую функцию:

$$P(t) = P_0 \left(1 - e^{-t/\tau} \right). \quad (8)$$

Здесь $P(t)$, P_0 – давление метана в закрытой адсорбционной камере в момент времени t и при полной десорбции соответственно [13].

Однако возможна другая аппроксимация экспериментальных данных в виде кривой

$$P = P_0 \left(1 - \frac{1}{1 + at^v} \right), \quad (9)$$

которая обеспечивает автомодельное решение уравнения (5) при $t \rightarrow \infty$. Тогда зависимость потери газа образцом угля со временем будет иметь вид

$$\Delta \left(\frac{P_0 - P}{P_0} \right) = \frac{1}{1 + at^v}. \quad (10)$$

В пределе $t \rightarrow \infty$ имеем

$$\frac{\Delta P}{P_0} = \frac{1}{at^v}. \quad (11)$$

В логарифмических координатах для (11) получаем зависимость:

$$\lg \left(\frac{\Delta P}{P_0} \right) = -\lg(a) - v \cdot \lg(t). \quad (12)$$

Рассмотрим, как будет себя вести исходная зависимость (10) от времени, если ее рассматривать в логарифмическом виде.

$$\lg \left(\frac{\Delta P}{P_0} \right) = -\lg(1 + at^v). \quad (13)$$

Для этого было проведено моделирование для зависимости (10) или (13). Показатель степени v определялся методом наименьших квадратов из (13). Основной особенностью графика является его параллельность оси абсцисс при малых значениях аргумента t и линейность на остальных участках (рис.1).

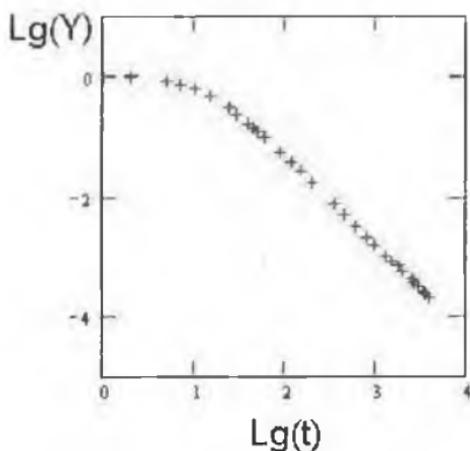


Рис. 1. Зависимость от времени изменения давления в модельном представлении (10).

Рассмотрим аппроксимации экспериментальных зависимостей десорбции метана в степенном приближении. Использовались опубликованные данные по исследованию десорбции метана из активированных и ископаемых углей [13 - 16].

Первый вариант относится к активированным углям, которые, как известно, имеют развитую открытую пористость и большую удельную поверхность пор. Авторами [13] изучена десорбция для чистого активированного угля и загрязненных образцов. Поэтому десорбция в них определяется только процессом фильтрации. Результаты аппроксимации представлены в таблице 1.

Таблица 1. Показатели степени для экспериментов по десорбции активированных и ископаемых углей [13].

	Чистый активированный уголь	Загрязненный активированный уголь	Сильно загрязненный активированный уголь	Уголь марки К	Уголь марки Д	Уголь марки Т
1	0,81	0,38	0,30	0,36	0,35	1,70
2	0,81	1,18	1,18	1,14	1,41	
3		2,78	2,34	6,36	4,77	

Хотя авторы [13] аппроксимируют на всем исследуемом отрезке времени экспериментальные кривые двумя зависимостями вида (8), в нашем примере степенная зависимость требует деления на отрезки времени, где показатель степени увеличивается значительно, особенно на конечном этапе десорбции на временах наблюдения до трех суток. Только для чистого активированного угля и угля марки Т возможна аппроксимация изменения давления в сосуде одним показателем на всем интервале времени.

Другой пример связан с исследованием десорбции метана из образцов угля, извлеченных из целика, зоны обрушения и слоя после внезапного выброса [14]. В табл. 2 хорошо заметно различие в темпах десорбции последнего образца от первых двух.

Таблица 2. Показатели степени для экспериментов по десорбции ископаемого угля различной степени нарушенности [14].

Целик	Обрушение	Выброс
0,28	0,28	0,96

Потеря массы метана образцами ископаемых углей проводятся в ИФГП также ЯМР-методом по измерению интенсивности спектральной линии водорода. На контрольном образце весовым методом одновременно определялась его масса [15]. Эти данные представлены в таблице 3.

Таблица 3. Показатели степени в ЯМР экспериментах [15].

	Амплитуда спектральной линии внедренного метана		Десорбция метана в контрольном образце
	№1	№2	
1	0,36	0,13	0,52
2	0,45	0,62	1,51

Серия экспериментов по десорбции каменных углей [16] проведена с целью построения численной модели. Были получены значения коэффициентов диффузии в зависимости от марки углей и пористости. Мы рассмотрели только два типа углей: СЗ-2, имеющего пористость $0,025 \text{ см}^3/\text{г}$ и ВЗ-3 с пористостью $0,016\text{-}0,03 \text{ см}^3/\text{г}$. Оба образца относятся к битумизированным углям.

Таблица 4. Показатели степени для экспериментов по десорбции ископаемого угля из [16].

	Уголь марки СЗ-2		Уголь марки ВЗ-3	
	Плотность	Адсорбированный объем	Плотность	Адсорбированный объем
1	0,14	0,53	0,21	0,62
2	0,38		0,43	0,86

При аппроксимации степенной зависимостью десорбции углями марок ВЗ-3 и В2-11 в логарифмических координатах один показатель удовлетворяет только зависимости для плотности (рис.4).

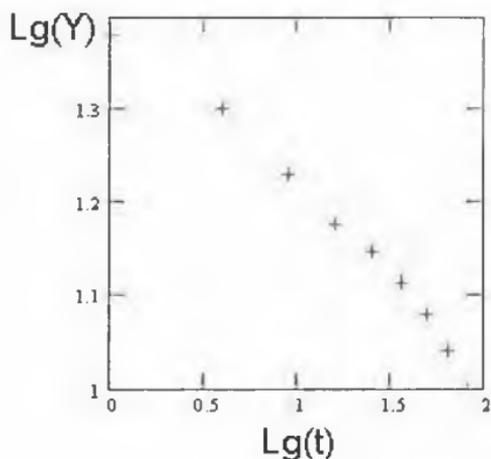


Рис. 4. Зависимость от времени десорбции метана в образце угля ВЗ-3 для плотности газа.

Для относительного адсорбированного объема необходимо выделять два линейных отрезка, имеющих свои показатели (рис.5). То есть, характер десорбции носит различный характер и зависит от системы пор, содержащихся в угольном образце. Согласно [16] на первом этапе десорбции работают макропоры, а в дальнейшем десорбция определяется микропористой системой.

Обсуждение

Сложная организация структуры ископаемых углей определяет многообразие характерных временных масштабов и зависимости процесса

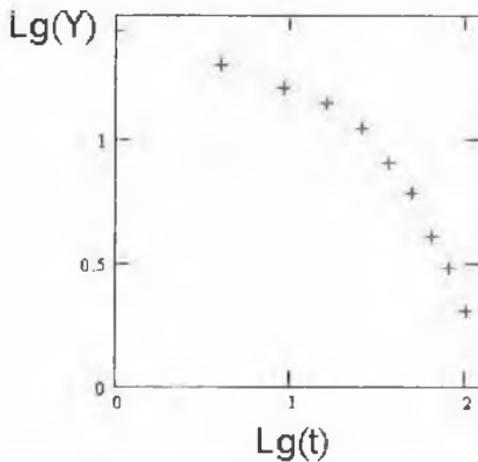


Рис. 5. Изменение давления при десорбции метана в образце угля D3-3 (Fig.8 [16]).

Таблица 5. Показатели степени для экспериментов по десорбции ископаемого угля из [16]. Модель пористой системы, состоящей из сфер двух размеров.

	Уголь марки D3-3		Уголь марки B2-11	
	Плотность	Адсорбированный объем	Плотность	Адсорбированный объем
1	0,174	0,20	0,148	0,257
2		1,9		1,84

десорбции метана. Можно выделить по крайней мере четыре уровня энергии, обеспечивающих взаимодействие молекул метана с угольным веществом.

1. Фильтрация из открытых макропор, соответствует минимальному эффективному времени потери газа.
2. Фильтрация из микропор, в которых энергия взаимодействия молекул со стенками пор имеет более высокий уровень, чем в первом случае.
3. Твердотельная диффузия через угольное вещество из закрытых пор.
4. Диффузия метана, внедренного в молекулярную структуру ископаемых углей в процессе метаморфизма.

При изучении десорбции получают некоторые усредненные характеристики о диффузионных и фильтрационных процессах через сложную систему пор и трещин в образце угля. В результате получается из кривой десорбции среднее значение энергии активации, близкое к 20 Кдж/моль. В то время как она может изменяться в достаточно больших пределах от 5 до

45 Кдж/моль.

Предложенный в настоящей работе подход позволяет связать временные зависимости кривых десорбций с внутренней структурой полимерной организации угольного вещества, сделать вывод о распределении пор по размерам (дифференциальная пористость) [11] и определить способы воздействия, необходимые для управления десорбцией метана на различных этапах.

Благодарности: Автор выражает искреннюю благодарность А.Д. Алексееву за внимание к работе и критические замечания при ее обсуждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Зайдельварг В.Е., Синолицкий В.В., Ульянова Е.В. Радиофизика в угольной промышленности. М.: Недра, 1992. – 185 с.
2. Гросберг А.Ю., Хохлов А.Р. Статистическая физика макромолекул. М.: Наука, 1989. – 344с.
3. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
4. Алексеев А.Д., Шаталова Г.Г., Ульянова Е.В. и др. ЯМР и рентгеноструктурные исследования системы уголь-метан // Физико-технические проблемы горного производства. Донецк: ИФГП, 2003. - Вып.6. С.13-23.
5. Кричко А.А., Гагарин С.Г., Скрипченко Г.Б. Характер химических связей в углях и их реакционная способность // Структура и свойства угля в ряду метаморфизма: Сб. науч. Тр. – Киев: Наук. думка, 1985. - с. 42-66.
6. Cote M.M. Abandoned coal mine emissions estimations methodology / Intern. Methane Mitigation conf. Novosibirsk, Russia, June 2000.
7. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. М.,Л.:ОГИЗ, 1947. – 244 с.
8. Учайкин В.В. Аномальный перенос частиц с конечной скоростью и асимптотическая фрактальность // ЖТФ. – 1998. – Т.68. - №1. С.138-139.
9. Учайкин В.В. Автомодельная аномальная диффузия и устойчивые законы // УФН. – 2003. – Т. 173. - № 8. – С.847-876.
10. Зеленый А.М., Милованов А.В. // Фрактальная топология и странная кинетика: от теории перколяции к проблемам космической электродинамики. // УФН. – 2004.- т. 174.- № 8.- С.809-852.
11. Кириллов А.К., Поляков П.И. Методы определения пористости ископаемых углей /Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках. Труды XV научной школы им. акад. С.А. Христиановича., Крым, Алушта, 19 –25 сентября 2005 г.
12. Учайкин В.В., Саенко В.В. К теории классической мезодиффузии. – ЖТФ. -2001. – Т. 71. –вып.2. – С.8-15.
13. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Ульянова Е.В. Некоторые особенности диффузии метана из каменных углей. Научно-практическая конфе-

- ренция «Пути повышения безопасности горных пород в угольной отрасли». Тезисы докладов. 8-9 декабря 2004г., Макеевка, 2004. – С.153-156.
14. Стариков Г.П., Василенко Т.А., Волошина Н.И. и др. Энергия активации диффузионного процесса метана – характеристика геомеханического состояния угольных пластов // ФТВД. – 2003. – т.13. - № 4. – С. 107-113.
15. Алексеев А.Д., Стариков Г.П., Василенко Т.А. и др. Обоснование методики определения количества и фазового состояния метана в углях методом ЯМР // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2005. - № 1. – С. 174-177.
16. Clarkson C.R., Bustin R.M. The effect of pore structure and gas pressure upon the transport properties of coal: a laboratory and modeling study. 2. Adsorption rate modeling.// Fuel. – 1999. - V. 78. – P.1345-1362.