



© А.Д. Алексеев, Э.П. Фельдман,
Т.А. Василенко, 2008

А.Д. Алексеев, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко

***ДЕСОРБЦИЯ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ
В ЗАМКНУТЫЙ ОБЪЕМ***

Внетронутых метаноносных угольных пластах метан распределен равномерно – его давление в системе сообщающихся трещин, пор и каналов одинаково вдоль всего пласта. Метан находится в равновесии, которое может быть нарушено под действием геологических или техногенных факторов. При отработке угля пласт вскрывается, давление вблизи выработки резко снижается, и метан начинает вытекать из пласта в выработку. Если отторгнутые от массива куски угля поместить в замкнутый резервуар, то истечение метана из этих кусков будет продолжаться до тех пор, пока давление метана в резервуаре не сравняется с его давлением в трещиновато-пористой системе угля. На практике замкнутыми резервуарами являются шахтные бункеры. Кроме того, закрытыми сосудами могут считаться крытые железнодорожные вагоны и трюмы грузовых судов. Результаты теоретических и экспериментальных исследований свидетельствуют, что выделения метана из добытого угля могут продолжаться довольно продолжительное время и являются одной из причин образования взрывоопасной среды при хранении и транспортировке угля. При проведении сорбционных исследований также используют закрытые вакуумированные емкости, куда помещают изучаемые образцы угля [1]. В предлагаемой работе изучено истечение метана из угля в замкнутый резервуар в условиях совместного протекания двух физических явлений – фильтрации и диффузии.

Уголь состоит из блоков, «погруженных» в систему открытых пор, трещин и каналов [2]. Такая система называется фильтрационным объемом. Метан в этом объеме находится в свободном газообразном состоянии и характеризуется плотностью ρ , зависящей в неравновесном состоянии, как от координат, так и от времени.

Можно характеризовать метан в фильтрационном объеме его давлением.

Внутри блока располагаются закрытые поры, не сообщающиеся каналами с его поверхностью. В этих порах метан также находится в газообразном состоянии. Суммарный объем закрытых пор в расчете на единицу объема угля (закрытая пористость) обозначается буквой γ . В тело блока метан входит помоллекулярно, образуя твердый раствор с концентрацией c , зависящей при отсутствии равновесия от координат и времени.

Уголь, находящийся в сосуде, состоит из отдельных кусков (гранул), отличающихся друг от друга размером. В нашей модели мы ради упрощения считаем, что все куски угля являются шарами одинакового радиуса L . Кроме того, предполагаем, что все блоки представляют собой шары одинакового радиуса R . Конечно, размер блока R всегда много меньше L . Суммарный объем, занимаемый гранулами угля, обозначим V_c , а объем оставшейся части сосуда – V_f . Предполагается, что в начальный момент (момент загрузки угля в сосуд) плотность метана в фильтрационном объеме равна ρ_0 и газ равномерно распределен по объему каждой из гранул. Концентрация же сорбированного метана в твердом растворе подчиняется закону Генри $c_0 = \nu\rho_0$, где ν – растворимость метана. Истечение метана происходит следующим образом. Заметим сразу же, что ρ_0 обычно намного меньше плотности метана в нетронутым пласте, поскольку весьма заметная доля метана выходит из угля во время его перемещения от забоя к резервуару. Сначала газ из фильтрационного объема устремляется из гранулы в не занятый углем объем V_f , давление газа внутри гранулы снижается, благодаря чему стар-тует процесс диффузионного массопереноса сорбированного метана из блока в фильтрационный объем. Происходит фильтрация газа с одновременной подпиткой фильтрационного объема метаном, растворенным в блоках. Составлена система двух уравнений. Массоперенос в каждом отдельном блоке описывается уравнением диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D_{\text{eff}} \left[\frac{\partial c^2(r,t)}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial c(r,t)}{\partial r} \right], \quad (1)$$

где эффективный коэффициент диффузии $D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu}}$ (D – коэф-

фициент твердотельной диффузии метана в угле) учитывает наличие в блоке закрытых пор [3].

В уравнении (1) r – расстояние от центра блока до данного места, $0 \leq r \leq R$. При $r = 0$ концентрация должна быть конечной, а на границе блока должен выполняться закон Генри, т.е. концентрация метана на границе блока должна быть пропорциональна плотности газа в примыкающем к данному блоку участке фильтрационного объема. Ввиду малости радиуса блока по сравнению с радиусом гранулы можно ввести сферическую координату x блока в целом. Эта координата означает расстояние от блока до центра гранулы, т.е. местоположение блока в грануле. Плотность газа в фильтрационном объеме гранулы описывается функцией $\rho(x, t)$, удовлетворяющей уравнению фильтрации (уравнение Дарси). В рассматриваемом сферически-симметричном случае функция $\rho(x, t)$ для кнудсеновского течения газа (более подробно об этом см. в [4]) имеет вид

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\gamma_0 \rho(x, t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu} \right) c(x, t) \right] = D_f \left[\frac{\partial \rho^2(x, t)}{\partial x^2} + \frac{2}{x} \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right]. \quad (2)$$

Здесь γ_0 – открытая пористость, D_f – коэффициент фильтрации, $c(x, t)$ означает среднюю концентрацию метана в блоке с координатой x в момент времени t :

$$c(x, t) = \frac{3}{R^3} \int_0^R r^2 c(r, t) dr. \quad (3)$$

Применяя процедуру интегрирования (3) к уравнению (1), получим

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = \frac{3}{R} D_{\text{eff}} \frac{\partial c(r, t)}{\partial r} \Big|_{r=R}. \quad (4)$$

В правой части уравнения (4) фигурирует градиент концентрации вблизи поверхности блока. Сама же концентрация на поверхности последнего связана с плотностью газа в окружении блока, как уже отмечалось, законом Генри:

$$c(R, t) = \nu \rho(x, t). \quad (5)$$

Через соотношения (4) и (5) осуществляется «связка» задач фильтрации и диффузии. На границе угольной гранулы, т.е. при $x = L$, выполняется требование

$$\rho(L, t) = n(t), \quad (6)$$

где $n(t)$ – плотность газа в свободной от угля части сосуда. Именно эта величина представляет основной интерес. Средние по грануле плотность и концентрация вводятся по аналогии с (3):

$$\bar{c}(t) = \frac{3}{L^3} \int_0^L x^2 c(x, t) dx; \quad \bar{\rho}(t) = \frac{3}{L^3} \int_0^L x^2 \rho(x, t) dx. \quad (7)$$

Эти средние одновременно являются средними по всему массиву угля ввиду одинаковости всех гранул.

Соответствующее формулам (7) усреднение уравнения фильтрации (2) дает

$$\frac{d}{dt} \left[\gamma_0 \bar{\rho}(t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu} \right) \bar{c}(t) \right] = \frac{3}{L} D_f \left. \frac{\partial \rho(x, t)}{\partial x} \right|_{x=L}. \quad (8)$$

Связь между $\bar{\rho}(t)$, $\bar{c}(t)$ и $n(t)$ определяется уравнением материального баланса:

$$\begin{aligned} n(t)V_f + \left[\gamma_0 \bar{\rho}(t) + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu} \right) \bar{c}(t) \right] V_c = \\ = \left[\gamma_0 \rho_0 + (1 - \gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu} \right) c_0 \right] V_c \end{aligned} \quad (9)$$

При записи (9) мы предположили, что в начальный момент газ в свободном объеме отсутствует, т.е. $n(0) = 0$.

Начальные условия к уравнениям (1) и (2) таковы:

$$c(r, 0) = c_0 = \nu \rho_0; \quad \rho(x, 0) = \rho_0; \quad c(x, 0) = c_0. \quad (10)$$

Итак, нами сформулирована система уравнений (1), (2), а также начальных и граничных условий к ним. Далее мы попытаемся найти решение этой системы.

Сформулированная задача решается методом преобразования Лапласа по времени всех неизвестных величин [5]. Полученные зависимости представляют решение поставленной задачи в форме интегралов, которые в общем случае не выражаются через известные табулированные функции. Поэтому далее даем асимптотиче-

ский анализ решения, на основе чего и делаем определенные выводы. Условимся измерять время в единицах $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$. Асимптотический анализ имеет смысл проводить отдельно для случаев:

- 1) время фильтрации $\frac{L^2}{D_f}$ много больше времени диффузии $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$, т.е. $a \gg 1$, где $a \equiv \frac{L}{R} \sqrt{\frac{D_{\text{eff}}}{D_f}}$
- 2) время фильтрации много меньше времени диффузии, т.е. $a \ll 1$.

Введем обозначение $g = \frac{V_f}{V_c}$ для отношения свободного объема к объему, занимаемому углем. Если речь идет о выходе метана в открытое пространство, когда $V_f \rightarrow \infty$ (т.е. $g \rightarrow \infty$), то формулы значительно упрощаются. Проводя этот анализ, будем считать $g > 1$. Дело в том, что при $g \gg 1$ изменение давления метана в сосуде практически не ощутимо, а при $g \ll 1$ давление скачет внезапно, что также плохо поддается измерению.

Случай 1 ($a \gg 1$). Сначала рассмотрим малые, по сравнению с диффузионными ($t \ll 1$), времена. В итоге получим

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) \approx \frac{\alpha \rho_0}{a \sqrt{\gamma_0}} \sqrt{t}, \quad (11)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) \approx \frac{3\alpha c_0}{a \sqrt{\gamma_0}} t, \quad (12)$$

где α – вещественная константа порядка единицы.

Формулы (11) и (12) показывают, что на временах $t \ll 1$ метан из блоков выходит намного медленнее, чем из фильтрационного объема. Можно сказать, что на этом временном интервале можно говорить о «быстром» метане (корневая зависимость от времени) и «медленном» метане (линейная зависимость от времени). Давление в свободном объеме согласно возрастает по корневому закону. К концу данного этапа при $t \sim 1$ из угля выйдет весьма незначительная доля метана ($\sim 1/a\sqrt{\gamma_0}$).

На промежуточных временах, когда $1 \ll t \ll a^2$, получим:

$$\rho_0 - \bar{\rho}(t) \approx \frac{\alpha \rho_0}{a \sqrt{\gamma_0 + \nu(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu}\right)}} \sqrt{t}, \quad (13)$$

$$c_0 - \bar{c}(t) \approx \frac{\alpha c_0}{a \sqrt{\gamma_0 + \nu(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu}\right)}} \sqrt{t}. \quad (14)$$

Мы видим, что на данном этапе метан выходит как из фильтрационного объема, так и из блоков по корневому закону. Однако скорость его выхода несколько уменьшается за счет коэффициента, стоящего в знаменателе формул (13) и (14). К концу данного этапа, когда $t \sim a^2$, из угля выходит около половины содержащегося в нем метана.

Переходим к рассмотрению больших ($t \gg a^2$) времен. Приходим к такому результату:

$$\bar{\rho}(\tau) = \rho_e + 6\rho_0 g^2 \sum_{k=1}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2(k+\beta_k)^2 \tau}}{g^2 \pi^2 (k+\beta_k)^2 + 9\gamma_e (g+\gamma_e)}, \quad (15)$$

$$\text{где } \gamma_e \equiv \gamma_0 + \nu(1-\gamma_0) \left(1 - \gamma + \frac{\gamma}{\nu}\right).$$

Здесь

$$\rho_e = \frac{\rho_0 \gamma_e}{g + \gamma_e} \quad (16)$$

– равновесное значение плотности метана в фильтрационном объеме. Аналогичные (15) и (16) асимптотические формулы справедливы и для $\bar{c}(\tau)$.

Видно, что для больших τ , когда $\tau \gg \frac{1}{\pi^2(1+\beta_1)^2}$, все члены ряда (15) экспоненциально малы и, следовательно, формула (15) трансформируется к виду

$$\bar{\rho}(\tau) \approx \rho_e + \frac{6\rho_0 g^2 e^{-\pi^2(1+\beta_1)^2 \tau}}{g^2 \pi^2 (1+\beta_1)^2 + 9\gamma_e(g+\gamma_e)}. \quad (17)$$

Таким образом, на больших временах, когда реальное размерное время

$$t > \frac{L^2 \gamma_e}{D_f \pi^2 (1+\beta_1)^2}, \quad (18)$$

приближение к равновесию происходит по экспоненциальному закону. Характерное время выхода метана из угля определяется фильтрацией (L^2/D_f в формуле (18)). Можно показать, что величина β_1 растет от нуля до приблизительно 1/2 с уменьшением g от бесконечности до $g \sim 1$. Следовательно, с уменьшением доли свободного объема в сосуде время выхода сокращается на несколько десятков процентов. Величина γ_e , входящая в формулу (18) и зависящая от растворимости и пористости, по порядку равна единице; поэтому темп выхода метана из угля слабо зависит от указанных параметров. Можно лишь отметить, что при обычной растворимости $\nu \approx 10^{-2}-10^{-1}$ [1, 3] время выхода линейно возрастает с ростом закрытой пористости.

В пределе $t \rightarrow \infty$ достигается равновесное состояние, при котором

$$\rho_0 - \rho_e = \frac{\rho_0 g}{g + \gamma_e}; \quad c_0 - c_e = \frac{c_0 g}{g + \gamma_e}, \quad (19)$$

$$n_e = \frac{\rho_0 \gamma_e}{g + \gamma_e}. \quad (20)$$

На рис. 1 представлен график зависимости концентрации метана в свободном объеме от времени для случая $a \gg 1$. График получен на основе формул (11–14) и (17).

Очевидно (и формулы (19) и (20) это подтверждают), что в случае открытого пространства ($g \rightarrow \infty$) весь метан выходит из угля. Если уголь заполняет почти весь сосуд ($g \ll 1$), то

$$\rho_0 - \rho_e \approx \rho_0 \frac{g}{\gamma_e}, \quad c_0 - c_e \approx c_0 \frac{g}{\gamma_e}, \quad n_e \approx \rho_0 \left(1 - \frac{g}{\gamma_e}\right), \quad (21)$$

т.е. из угля выходит весьма малая доля метана, пропорциональная g .

Согласно формулам (13) и (14) концентрация метана в резервуаре к моменту t достигнет значения

$$n(t) \approx \rho_0 \frac{\alpha \sqrt{\gamma_e}}{ga} \sqrt{t}. \quad (22)$$

Сопоставляя $n(t)$ с равновесным значением n_e из (20), мы приходим к следующей оценке характерного времени выхода

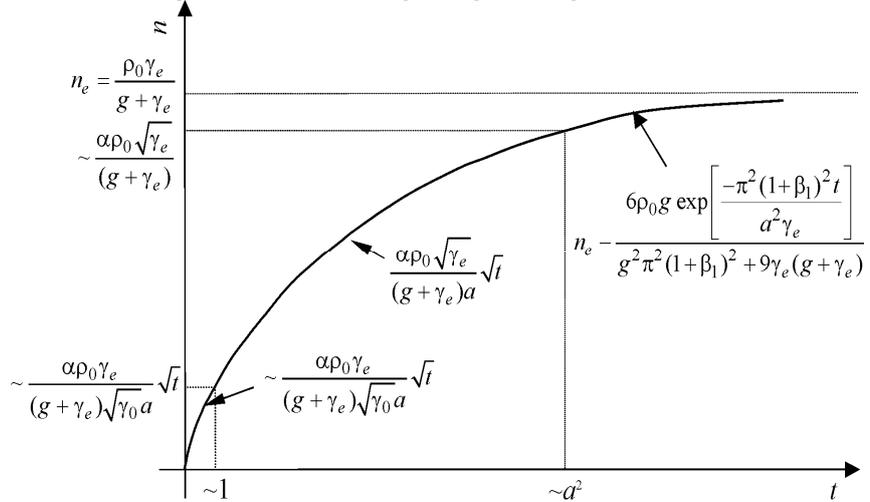


Рис. 1. Зависимость концентрации метана в свободном объеме от времени для случая $a \gg 1$

метана в замкнутый сосуд (результат представляем в размерном виде):

$$t_r \approx \frac{g^2 \gamma_e}{\alpha^2 (g + \gamma_e)^2} \frac{L^2}{D_f}. \quad (23)$$

При больших g ($g \gg \gamma_e$) результат, с точностью до несущественного множителя, совпадает с (18). В обратном предельном случае малого свободного объема

$$t_r \approx \frac{g^2}{\alpha^2 \gamma_e} \frac{L^2}{D_f}, \quad (24)$$

т.е. время выхода убывает по квадратичному закону по мере уменьшения свободного объема.

Напомним, что мы рассматриваем случай $a \gg 1$, т.е. $\frac{L^2}{D_f} \gg \frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$, поэтому приведенные оценки времен справедливы лишь при выполнении данного условия.

Случай 2 ($a \ll 1$). Начнем с рассмотрения предельно малых времен, когда $t \ll a^2 \gamma_0$.

Теперь, если повторим соответствующие рассуждения предыдущего пункта (т.е. случая $a \gg 1$), то получим те же результаты (11) и (12). Однако эти результаты справедливы теперь лишь при предельно малых временах $t \ll a^2 \gamma_0$, тогда как в предыдущем случае они были справедливы при $t \ll 1$. К концу начального этапа, когда $t \sim a^2 \gamma_0$, из фильтрационного объема выходит $\sim 50\%$ метана, а из блоков – малая доля, порядка $a\sqrt{\gamma_0}$. В этом случае метан совершенно четко подразделяется на «быстрый», содержащийся в фильтрационном объеме и выходящий из него почти полностью за малые времена $\sim L^2/D_f$, и «медленный», выходящий из блоков за диффузионные времена R^2/D_{eff} , на порядки превышающие времена фильтрации.

Таким образом, в ситуации $a \ll 1$ на промежуточных и больших временах имеет смысл следить только за истечением метана из блоков.

На временах $t \gg a^2 \gamma_0$ приходим к формуле

$$c_0 - \bar{c}(t) = \frac{\alpha g c_0}{g + \gamma_0} \sqrt{t}, \quad (25)$$

которая отличается от (14) в основном отсутствием параметра a . Это, в свою очередь, означает, что характерное время выхода метана из блоков порядка единицы, т.е. в размерном виде порядка $\frac{R^2}{D_{\text{eff}}}$.

На больших временах, когда $t \gg 1$, удобнее всего использовать представление интеграла в форме ряда. Каждый член такого ряда пропорционален вычету подынтегральной функции в ее определенном полюсе.

Мы не станем выписывать здесь соответствующую формулу, поскольку она аналогична формуле (15). Основное отличие состоит в том, что характерное время убывания экспоненты – это характерное время выхода метана из блоков

$$t_r > \frac{R^2}{D_{\text{eff}} \pi^2 (1 + \beta_1)^2}. \quad (26)$$

Таким образом, в случае $a \ll 1$ как на промежуточном, так и на заключительном этапах время выхода метана из угля по порядку совпадает с диффузионным временем (26).

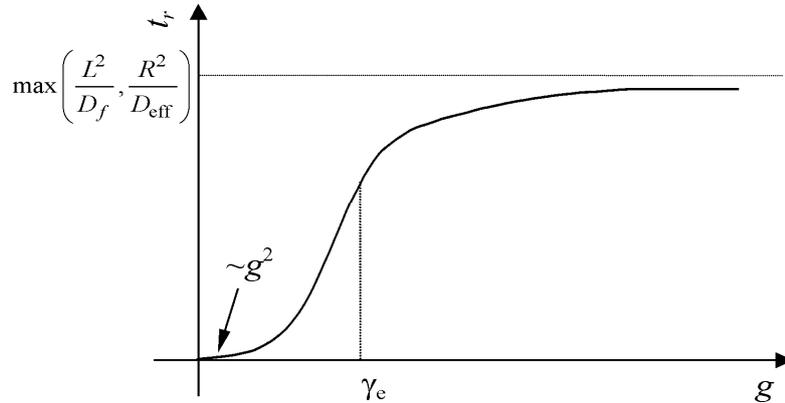


Рис. 2. Зависимость времени выхода метана из угля от параметра g

Это утверждение справедливо для любого соотношения $\frac{V_f}{V_c} \equiv g$.

Исключение составляет лишь случай $g \ll \gamma_e$, когда время выхода мало ($\sim g^2$). Однако на практике последний случай почти не встречается. На рис. 2 приведен схематический график зависимости времени выхода метана из угля от отношения свободного объема к занятому.

Рассмотрим практические аспекты задачи.

Формула (20) определяет равновесную концентрацию метана в закрытой емкости. Величина γ_e в соответствии с имеющимися данными по открытой и закрытой пористости, а также растворимости (см. [1,4]) колеблется в пределах 0,1–1. Величина отношения свободного и занятого объемов g на практике превосходит единицу.

Произведение $\rho_0\gamma_e$ есть не что иное, как начальная газоносность угля. Она составляет некоторую долю от природной газоносности, поскольку отторгнутый от массива уголь не сразу попадает в бункер или другую емкость. На пути от забоя к бункеру из угля может выйти более половины содержащегося в нем метана.

Природная метаноносность углей донецкого бассейна колеблется в пределах 3–40 м³ на тонну угля. Если принять начальную газоносность $\rho_0\gamma_e \sim 1$ м³ на кубический метр угля, то в пересчете на давление это составит 10⁵ Па, т.е. одну атмосферу. В то же время известно [6], что взрывоопасная концентрация метана в воздухе соответствует 3 % от атмосферного давления. Иными словами, обычно равновесная концентрация намного превышает взрывоопасную. В таком случае особый интерес представляет время достижения взрывоопасной концентрации, которая, как указывалось, равна $0.03n_0$ (n_0 – число Лешмидта). Приравнявая правую часть формулы (22) критической концентрации, получим следующую оценку времени достижения взрывоопасной концентрации (в размерных единицах):

$$t_* \sim \frac{(0.03)^2 n_0^2 g^2 L^2}{\alpha^2 \gamma_e \rho_0^2 D_f}, \quad \text{если } \frac{L^2}{D_f} \gg \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \quad (27)$$

и

$$t_* \sim \frac{(0.03)^2 n_0^2 g^2 R^2}{\alpha^2 \gamma_e \rho_0^2 D_{\text{eff}}}, \quad \text{если } \frac{R^2}{D_{\text{eff}}} \gg \frac{L^2}{D_f}. \quad (28)$$

Таким образом, время достижения критической концентрации обратно пропорционально квадрату метаноносности и прямо пропорционально квадрату отношения свободного и занятого объемов. Оно также пропорционально бо'льшему из времен фильтрации и диффузии. Для резервуара получаем, что концентрация метана в замкнутом объеме к моменту t достигает значения $c(t) = \rho_0 \frac{\alpha \sqrt{\gamma_e}}{Qg} \sqrt{t}$,

где α - вещественная константа порядка единицы; Q - природная газоносность угля.

Оценка времени достижения взрывоопасной концентрации в резервуаре составит

$$t_* = \frac{g^2 \exp\left(\frac{2\pi^2 t_T D_f}{L^2 \gamma_e}\right)}{\gamma_e \rho_0^2} \cdot \frac{L^2}{D_f}.$$

Учитывая, что $\gamma_e \rho$ является фактически остаточной газоносностью угля, составляющей некоторую долю от природной и зависящей от времени транспортировки угля t_T в окончательном виде время достижения взрывоопасной концентрации при отсутствии проветривания в замкнутом объеме (бункере) будет иметь вид:

$$t = \frac{c^2 \gamma_e g}{0.8 Q^2} \cdot \frac{L^2}{D_{diff}^2}.$$

Таким образом, для расчета времени образования взрывоопасной концентрации метана в бункере необходимо экспериментально определить следующие параметры – средний радиус частиц угля L , коэффициент диффузии метана из угля D_{diff} , закрытую пористость угля, Значения g и Q принимаются по фактическим данным шахты.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Синолицкий В.В., Василенко Т.А. и др. ФТПРПИ, № 2, 99. 1992.
2. Кузнецов С.В., Кригман Р.Н. Природная проницаемость угольных пластов и методы ее определения. – М.: Наука, 1978.
3. Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A. Fuel 79, 939 2000.
4. Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Василенко Т.А., Молчанов А.Н., Калугина Н.А., ФТВД 14, № 3, 107. 2004.
5. Василенко Т.А., Мельник Т.Н., Фельдман Э.П., ФТВД 9, № 1, 91. 1999.
6. Правила безопасности в угольных и сланцевых шахтах. М.: Недра, 1986.

ГИАБ

Коротко об авторах

Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Василенко Т.А. – Институт физики горных процессов Национальной Академии наук Украины.