

PACS: 66.30.-h, 81.05.Rm

Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Я.В. Шажко, Н.И. Волошина

## СКЕЙЛИНГОВОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТА

Институт физики горных процессов НАН Украины  
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 18 июля 2007 года

*Рассмотрены экспериментальные кривые десорбции метана и воды из углей, полученные при трех значениях температуры, а также из образцов, подвергнутых электромагнитному воздействию. Показано, что массоперенос в пористой структуре адсорбента соответствует субдиффузионному режиму и может быть описан в рамках теории переноса частиц по фрактальной пористой среде. На основе предлагаемого подхода вычислена энергия активации диффузии метана для углей различной стадии метаморфизма.*

### Введение

Одним из сорбентов, получивших широкое применение в различных областях промышленности, является каменный уголь. Его способность сорбировать достаточно большое количество газов и жидкостей обусловлена сложной макромолекулярной системой угольного вещества и развитой структурой порового пространства. Поэтому ископаемые угли можно отнести к насыщенным полимерным растворам, где в качестве растворителя в процессе стадий метаморфизма выступала водометановая среда. При определенном режиме температур и давлений образовалась поровая система, в которой концентрировался метан и другие газовые составляющие. Частично молекулы метана внедрялись в молекулярную структуру полимерных цепей, образуя слабые водородные связи. Сложная надмолекулярная структура определяет энергию связи молекул метана с ароматической и алифатической составляющими угольного вещества и кинетику эмиссии флюидов из образцов угля в лабораторных экспериментах и в условиях существования угольных пластов.

Энергия активации является важным параметром термоактивационного процесса массопереноса. Именно эта величина присутствует в уравнении Аррениуса для коэффициента диффузии [1]:

$$D = D_0 \exp(-E/k_B T). \quad (1)$$

Здесь  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, который является энтропийным множителем при рассмотрении диффузии,  $D_0 \sim \exp(\Delta S/k_B T)$ ;  $E$  – энергия активации диффузионного процесса;  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Согласно теории скачков, развитой в физике твердого тела для диффузии раствора внедрения в металлах, энергия активации  $E$  определяется как разность максимальной и минимальной энергий, от которой зависит изменение потенциала взаимодействия атомов, расположенных в узлах решетки кристалла [2]. Тогда  $E = U_{\max} - U_{\min}$ . Таким образом, энергия активации является параметром теории. Аналогичный подход имеется и при рассмотрении скорости химических реакций [3], где константа  $\kappa$  определяется равенством

$$\kappa = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где  $h$  – постоянная Планка.

Согласно термодинамическому рассмотрению с учетом изменения энтропии системы метан–уголь в процессе диффузии или адсорбции необходимо поставить в соответствие энергии активации  $E$  изменение энтальпии  $\Delta H$  из равенства для изменения потенциала Гибса  $G$ :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ .

Кинетика выделения метана из угольного вещества обусловлена тремя физическими процессами: диффузией, адсорбцией и фильтрацией [4]. Фильтрация газа происходит по открытым каналам и трещинам и определяется достаточно малым временным масштабом. Практически во всех лабораторных экспериментах, исследующих кинетику выделения метана из угольных фракций размером от 0.2 до 5 мм, реально наблюдают процесс диффузии, который имеет константу времени от десятков минут до нескольких суток в зависимости от марки угля, пористости и температурного режима. При этом вычисляют эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$ , учитывающий изменение со временем вклада основных составляющих механизмов. На конечной стадии кинетической кривой выхода метана вклад фильтрации минимален. Поэтому уравнение Аррениуса (1) выполняется с большей точностью.

Диффузионные параметры – коэффициент  $D_0$  и энергия активации  $E$  взаимосвязаны. Необходимы методы их совместного определения. Различные подходы к этой проблеме рассмотрены в [5]. Традиционным является подход, описывающий процесс кинетики выхода метана из угля в виде зависимости, которую можно аппроксимировать одной или суммой нескольких экспонент, показатели которых рассматривают в качестве коэффициентов диффузии, десорбции и т.д. [6]. При этом предполагают, что тангенс угла наклона в каждой точке кинетической кривой  $b(t)$  определяет эффективный коэффициент диффузии, зависящий от времени:  $b(t) = dN(t)/dt$  (где  $N(t)$  – количество молекул газа, вышедшего из фракции угля к моменту  $t$ ). Такой подход находится в соответствии с общим решением уравнения диффузии для однородной изотропной среды [2].

Однако для пористых, неоднородных сред, к которым можно отнести ископаемые угли, описание процесса выхода метана осуществляется согласно другим уравнениям. Например, представление угля в виде системы открытых и закрытых пор позволило аппроксимировать кинетику метана в закрытую емкость зависимостью  $N(t) \sim t^{1/2}$  при  $t \rightarrow \infty$  [4]. Такая же зависимость получена для начальной стадии при  $t \rightarrow 0$ .

Следующим усовершенствованием теории массопереноса в пористых средах нужно считать рассмотрение этого процесса в пористых средах со скейлинговым или фрактальным распределением пор по размерам. Учет фрактальности среды предполагает отклонение процесса диффузии от обычного броуновского движения частиц в однородной среде [7]. При аномальной диффузии показатель степени  $\mu$  в выражении для коэффициента диффузии отличен от единицы:  $D = \langle \xi^2 \rangle / 2t^\mu$ , где числитель содержит выражение для среднеквадратического смещения частицы за время  $t$ . В этом случае необходимо описывать процесс массопереноса с помощью дробного уравнения переноса для плотности вероятности распределения  $\psi(r, t)$  скачков частиц в процессах переноса [7]:

$$\frac{\partial^\alpha \psi}{\partial t^\alpha} = \frac{\partial^{2\beta}}{\partial r^{2\beta}} (\psi), \quad (3)$$

где  $\alpha, \beta$  – дробные производные соответственно по времени и пространственной переменной.

Асимптотическое поведение решения такого уравнения при  $t \rightarrow \infty$  позволяет сделать определенные заключения относительно структурных особенностей фрактальной среды, в которой рассматривается перенос [8]. Поэтому одной из целей настоящей статьи является анализ кривых десорбции метана и воды, полученных с помощью влагомера.

Энергия связи метана с угольным веществом изменяется в значительных (5–50 kJ/mol) пределах в зависимости от марки угля и фазового состояния метана [5,9,12], что охватывает интервал энергий, известных для физического взаимодействия, определяемого потенциалом Леннарда–Джонса, и для слабых водородных связей [10]. Наибольшую энергию связи имеет метан, находящийся в твердом растворе. Согласно [11] для углей марки Ж она равна 0.34 eV (33.1 kJ/mol). В соответствии с вышеизложенным энергия активации выхода метана из фракций различного размера варьируется в широком интервале. Так, согласно лабораторным экспериментам по десорбции метана на начальных стадиях кинетической кривой она не превышает 5 kJ/mol, в то время как на конечном этапе процесса для невыбросоопасных угольных пластов может достигать 50 kJ/mol [5].

### Методика эксперимента

Измерения потери массы образцами углей в результате выхода метана и воды проводили с помощью влагомера ADS200, позволяющего регистриро-

вать массу образцов с точностью 0.01% через заданный интервал времени. Использовали режим, в котором на компьютере записывали относительную влажность  $\Delta m = (m_0 - m(t)) / m_0$ , где  $m_0$  – начальная масса образца. Фракцию угля размером 3–4 mm предварительно высушивали при температуре 363 К на этом же влагомере в течение 3.5 h с регистрацией потери массы по той же методике. Затем уголь насыщали метаном в камере высокого давления и выдерживали в течение 7–10 d при давлении около 10 МПа. Кривые десорбции метана получены при температурах 323, 343 и 363 К.

При обработке данных с помощью метода наименьших квадратов кривую десорбции аппроксимировали двумя зависимостями:

экспоненциальной

$$\Delta m = \exp(-a_1 t) \quad (4)$$

и степенной

$$\Delta m = t^{-b_1}. \quad (5)$$

Первая зависимость дает возможность вычислить эффективный коэффициент диффузии  $D_{\text{eff}}$ , который связан с коэффициентом  $a_1$  и радиусом  $R$  фракции образцов угля выражением  $D_{\text{eff}} = a_1 R^2$ . Поскольку наклон кривой, построенной в полулогарифмических координатах, изменяется со временем, величина  $a_1$  дает представление об изменении коэффициента диффузии в процессе выхода метана или воды из угля. Вид кривой десорбции в представлении (4) показан на рис. 1, а. В приближении модели (4) коэффициент  $a_1 = 1.624 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  на конечной стадии процесса сушки.

Из кинетической кривой, построенной в двойных логарифмических координатах (рис. 1, б), видно, что ее значительную часть можно аппроксимировать линейной зависимостью с коэффициентом  $b_1$ . Наклон графика в приближении модели (5) на начальной стадии  $b_1 = 0.298$ ; на стадии, близкой к завершению процесса сушки,  $b_1 = 0.122$ .

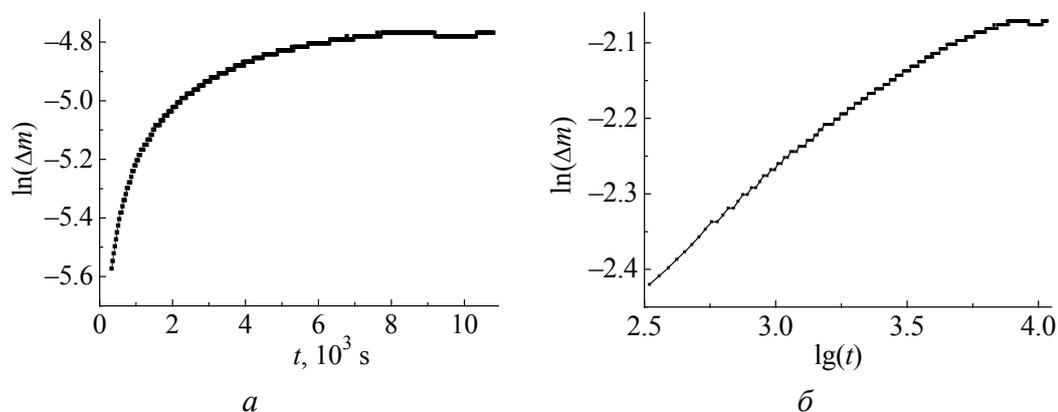


Рис. 1. Кривая десорбции воды из угля КЖ при  $T = 363 \text{ K}$ : а –  $\ln(\Delta m)$  от  $t$ , б –  $\lg(\Delta m)$  от  $\lg(t)$  (время измерялось в секундах)

Подобные зависимости получены для изменения массы фракций угля в процессе десорбции метана при температурах 323, 343 К. Одновременно с измерениями с помощью влагомера в лабораторной установке регистрировали процесс выхода метана в закрытую емкость при комнатной температуре. Методика этой части эксперимента и метод вычисления количества молекул метана, потерянных фракцией угля массой от 4 до 7 г, содержится в [13].

Для определения энергии активации диффузии метана необходимо вычислять наклон кривой для экспоненциальной зависимости в полулогарифмических координатах на конечной стадии кинетической кривой. Появляется неопределенность в выборе участка кривой, поскольку ее производная быстро меняется со временем. Нами предложен метод, позволяющий выбрать такой участок на каждой кривой, полученной для данной температуры и для одной и той же фракции угля, чтобы согласовать коэффициенты диффузии, необходимые для вычисления энергии активации. Тогда логарифм коэффициента диффузии должен линейно зависеть от аргумента  $1/T$  согласно (1). Поэтому метод наименьших квадратов позволяет найти тангенс угла наклона линейной зависимости:  $\ln(D_{\text{eff}}) = c_0 - c_1/T$ , где  $c_1 = E/k_B$ . Этот метод определения энергии активации является стандартным в физических исследованиях термоактивированных процессов, предполагающих выполнение формулы Аррениуса (1).

При выборе участка кривой десорбции, по которому необходимо находить коэффициент диффузии, предлагается построить кинетическую кривую сначала в двойных логарифмических координатах, затем выделить участок, предшествующий завершающей стадии выхода метана из образцов угля. Эта стадия характеризуется изменением наклона кривой, вызванным снижением потока метана из поровой структуры и включением процесса подкачки влаги из воздуха при длительных измерениях с помощью влагомера. Аналогичной процедуре подвергаются кинетические кривые для метана при трех температурах. Полученные таким образом коэффициенты  $a_1$ , характеризующие коэффициент диффузии, и соответствующие им коэффициенты  $b_1$  (скорость диффузии) представлены в табл. 1, 2 для углей различной стадии метаморфизма.

Таблица 1

Параметры диффузии углей различных марок

Марки угля $T, K$	Д		К		А	
	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$
303	$4.758 \cdot 10^{-5}$	0.269	—	—	—	—
323	$5.342 \cdot 10^{-5}$	0.978	$7.414 \cdot 10^{-6}$	0.098	$1.647 \cdot 10^{-5}$	0.263
343	$1.177 \cdot 10^{-4}$	0.044	$2.077 \cdot 10^{-5}$	0.037	$3.165 \cdot 10^{-5}$	0.256
363	—	—	$2.247 \cdot 10^{-5}$	0.051	$4.255 \cdot 10^{-5}$	0.157
$E, kJ/mol$	19.1		27.4		23.3	

Таблица 2

Параметры диффузии углей марки КЖ различной степени выбросоопасности

Характеристики угля	Невыбросоопасный		Выбросоопасный	
	$a_1, s^{-1}$	$b_1$	$a_1, s^{-1}$	$b_1$
$T, K$				
323	$5.108 \cdot 10^{-6}$	0.048	$1.579 \cdot 10^{-5}$	0.152
343	$1.040 \cdot 10^{-5}$	0.087	$1.434 \cdot 10^{-5}$	0.102
363	$1.187 \cdot 10^{-5}$	0.042	$3.158 \cdot 10^{-5}$	0.049
$E, kJ/mol$	20.8		17.4	

### Обсуждение

Полученные значения энергии активации выхода метана из образцов ископаемых углей различной стадии метаморфизма достаточно хорошо совпадают с известными результатами различных исследователей [9,12]. Данные, приведенные в табл. 1, 2, относятся к конечной стадии выхода метана из образцов. Поэтому можно считать, что значения коэффициентов  $a_1$  соответствуют коэффициентам диффузии молекул метана, имеющим наиболее высокие значения энергии связи с угольным веществом, что отвечает случаю проникновения метана в поры малого размера (порядка размеров молекул) при насыщении образцов в камере высокого давления. Эти коэффициенты диффузии можно рассматривать как эффективные коэффициенты твердотельной диффузии в рамках модели закрытых пор [4], из которых метан поступает в систему открытых транспортных каналов, связанных с поверхностью образцов. С учетом размеров фракций угля, используемых в экспериментах ( $d = 3-4 \text{ mm}$ ), все коэффициенты  $D_{\text{eff}}$  находятся в пределах ( $6.2 \cdot 10^{-11} < D_{\text{eff}} < 1.4 \cdot 10^{-9}$ )  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Наименьшее значение получено при  $T = 323 \text{ K}$  для угля марки КЖ (табл. 2), наибольшее – соответствует марке Д и  $T = 343 \text{ K}$  (табл. 1). Заметим, что в зависимости от пористости углей и относительной доли закрытых и открытых пор коэффициент твердотельной диффузии  $D$  может быть на 1–2 порядка меньше, чем  $D_{\text{eff}}$  согласно выражению для  $D$  [14]. Действительно,

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 - \gamma + \gamma/\nu}, \quad (6)$$

где  $\gamma$  – пористость угля,  $\nu$  – растворимость метана в угле.

Между энергией активации и  $D_{\text{eff}}$  наблюдается обратная зависимость, что в наших измерениях хорошо демонстрируют данные для угля марок КЖ-1200 (невыбросоопасный пласт) и КЖ (выбросоопасный пласт). Меньшие значения энергии активации и энергии связи метана с угольным веществом определяют более высокие значения коэффициентов и скорости диффузии, выражаемые через коэффициенты  $a_1$  и  $b_1$  (табл. 2). Определим из (1) энтропийный сомножитель и изменение энтропии для этих двух случаев ( $T = 323 \text{ K}$ ). Подстановка известных из табл. 2 величин  $a_1$  и  $E$  в равенство  $D_0 = \exp(\Delta S/R)$  (где  $R = 8.31 \text{ J/mol}$  – газовая постоянная) дает значения

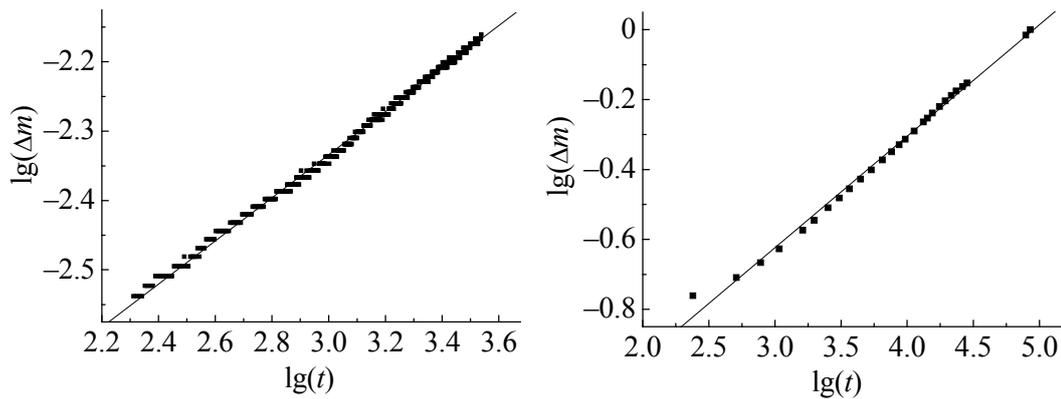
$\Delta S = 1.18 \cdot 10^{-2}$  и  $1.03 \cdot 10^{-2}$  для невыбросоопасного и выбросоопасного пластов соответственно. Если сравнить энтропийные слагаемые с энергией активации, то получим для отношений  $\Delta ST/E$  значения 0.069 и 0.085 для тех же вариантов пластов. На основании этих значений можно сделать вывод: структура угля выбросоопасного пласта такова, что при истечении метана из него высвобождается больше энергии, чем в случае невыбросоопасного пласта. Этот избыток энергии может быть источником инициирования газодинамического явления в угольном пласте.

Следующее рассмотрение результатов экспериментов по десорбции метана и воды с помощью влагомера и лабораторной установки позволяет сделать выводы о законе изменения массы образцов, а значит, и о количестве вышедших из угля метана и воды. Кинетические кривые в виде зависимости (5) можно связать с представлениями о блуждании частицы на фрактале, а также ее фрактальном блуждании [7,8]. В первом подходе асимптотическое решение уравнения (3) при  $t \rightarrow \infty$  имеет вид  $\psi \sim t^{-\alpha/2\beta}$ . В случае фрактального блуждания частицы реализуется более быстрый режим  $\psi \sim t^{-\alpha/\beta}$ . Тогда при блуждании на фрактале величина  $H$  в показателе степени  $\mu = 2H$  в выражении для коэффициента диффузии будет находиться в интервале  $(0, 1/2)$ . При фрактальном блуждании возможно ускорение переноса частиц ( $H > 1/2$ ). В обоих случаях, исследуя зависимость эмиссии метана по изменению массы образца, давления или количества молекул в закрытой емкости, можно сделать вывод об отклонении диффузии от фиковской, для которой  $H = 1/2$ .

Проведем анализ некоторых кривых, полученных в наших экспериментах. Данные для показателя  $b_1$ , представленные в табл. 1, 2, свидетельствуют о существенно отличном характере диффузии метана из образцов различных марок ископаемых углей. Уменьшение величины  $b_1$  на конечной стадии выхода метана при повышении температуры указывает на увеличение отклонения перемещения молекул от изотропного распределения. При этом процесс выхода метана все более приближается к режиму десорбции молекул с поверхности пористой структуры адсорбента, что соответствует решению диффузионно-фильтрационной задачи выхода метана из пористого твердого тела, приведенному в [14].

Для угля марки Ж одновременно с исследованием процесса эмиссии метана при помощи влагомера проводились эксперименты по воздействию электромагнитного поля радиочастотного диапазона с целью ускорения выхода метана из образцов [13]. На рис. 2 показана кривая десорбции метана, полученная на влагомере. Коэффициент  $b = 0.31$  не превосходит значение 0.5, которое реализуется при фиковской диффузии.

Скорость эмиссии метана в закрытую емкость (рис. 3) при частоте электромагнитного воздействия  $f = 10$  МГц несколько превышает значение, полученное для кривой десорбции на влагомере. Здесь средний коэффициент наклона линейного уравнения связи  $b_1 = 0.319$ , а на конечной стадии воздействия  $b_1 = 0.329$ .



**Рис. 2.** Кривая потери массы образца угля Ж на влагомере при температуре 323 К (начальная фаза)

**Рис. 3.** Кривая десорбции метана из угля марки Ж для опытного образца в лабораторной установке при частоте электромагнитного воздействия  $f = 10$  МГц

Эффект электромагнитного воздействия при изменении частоты генератора с 10 на 30 МГц для другого варианта привел к изменению скорости эмиссии метана и увеличению количества метана, вышедшего из образцов. Для угля Ж при воздействии на частоте 30 МГц наклон прямой на графике в двойных логарифмических координатах на всем отрезке времени составил  $b_1 = 0.234$ , на конечной стадии воздействия  $b_1 = 0.21$ . Полный эффект воздействия, вычисленный по количеству вышедшего метана, нормированного на единицу массы угля, составил 5.9%. При увеличении выходного напряжения генератора с 1 до 10 V для той же фракции среднее значение коэффициента наклона линейного уравнения связи  $b_1 = 0.319$ , как это показано выше. Для контрольного образца скорость выхода метана на всем отрезке времени  $b_1 = 0.294$ . Эффект воздействия электромагнитных колебаний составил в расчете на единицу массы угля 11.4%.

### Заключение

Полученные экспериментальные данные по эмиссии метана из такого природного сорбента, каковым является ископаемый уголь, показывают обоснованность представления кинетических кривых изменения массы метанонасыщенных образцов в виде скейлинговой зависимости с аргументом времени. Поскольку показатель этой зависимости  $b_1 < 0.5$ , можно считать, что при теоретическом рассмотрении процесса массопереноса газа в угольном веществе следует воспользоваться уравнением, позволяющим описать массоперенос в режиме субдиффузии. При таком режиме для функции распределения  $\psi$  и, следовательно, для количества частиц, покинувших замкнутый объем, реализуется зависимость в виде  $\psi \sim t^{-\alpha/2\beta}$ , соответствующая блужданию частиц по фрактальному множеству [15,16].

Использование скейлингового представления кинетической кривой позволяет выделить стадии процесса десорбции метана и воды при различных

температурах и повысить надежность определения энергии активации диффузии из пористого адсорбента для конечных стадий этого процесса.

1. Т.Н. Мельник, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, ФТВД **9**, № 1, 91 (1999).
2. Б.С. Бокштейн, Диффузия в металлах, Металлургия, Москва (1978).
3. Ф. Даниэльс, Р. Альберти, Физическая химия, Высшая школа, Москва (1967).
4. A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko, Fuel **79**, 939 (2000).
5. Г.П. Стариков, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина, З.Г. Пастернак, ФТВД **13**, № 4, 107 (2003).
6. А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина, Физико-технические проблемы горного производства **8**, 9 (2005).
7. Л.М. Зеленый, А.В. Милованов, УФН **174**, 809 (2004).
8. В.В. Учайкин, В.В. Саенко, ЖТФ **71**, № 2, 8 (2001).
9. И.Л. Эттингер, И.Б. Ковалева, ДАН СССР **244**, 659 (1979).
10. А.А. Кричко, С.Г. Гагарин, Г.Б. Скрипченко, Структура и свойства углей в ряду метаморфизма, Наукова думка, Киев (1985).
11. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Э.П. Фельдман, Горный информационно-аналитический бюллетень № 7, 206 (2000).
12. С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов, Геотехническая механика **67**, 179 (2006).
13. А.Д. Алексеев, А.К. Кириллов, А.Г. Мнухин, А.М. Брюханов, Физико-технические проблемы горного производства **9**, 5 (2006).
14. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман, ЖТФ **77**, № 4, 65 (2007).
15. В.Н. Белоненко, О.Ю. Динариев, А.Б. Мосолов, ЖТФ **56**, 803 (1986).
16. Г.В. Козлов, Г.Е. Заиков, Высокомолекулярные соединения **45**, 1197 (2003).

*T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov, Ya.V. Shazhko, N.I. Voloshina*

## SCALING PRESENTATION OF THE PROCESS OF METHANE DESORPTION FROM NATURAL SORBENT

Curves for methane and water desorption from coals obtained experimentally for three values of temperature have been considered together with desorption from samples treated by electromagnetic field. The mass transfer in porous adsorbent structure is shown to correspond to subdiffusion conditions, it can be described within the theory of particle transfer by a fractal porous medium. The approach has been used to calculate the energy of methane diffusion activation for coals of different metamorphism stages.

**Fig. 1.** Curve for water desorption from КЖ-rank coal for  $T = 363$  K:  $a - \ln(\Delta m)$  of  $t$ ,  $b - \lg(\Delta m)$  of  $\lg(t)$  (the time was measured in seconds)

**Fig. 2.** Curve for coal (rank Ж) mass loss at moisture meter at a temperature of 323 K (initial phase)

**Fig. 3.** Curve for methane desorption from Ж-rank coal for sample tested at a laboratory plant with frequency of electromagnetic action  $f = 10$  MHz