

УДК 622.831:537.86

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ МЕТАНА В КАМЕННОМ УГЛЕ

чл.-корр. НАН Украины Алексеев А.Д., к.ф.-м.н. Васильковский В.А.,
асп. Шажко Я.В. (ИФГП НАНУ)

Об'ємним методом зроблена кількісна оцінка вмісту вільного та адсорбованого метану у відкритих порах та мікроблоках вугілля насиченого метаном. Знайдено, що кількість газу у транспортних каналах (порах) складає більше ніж третю частину від його загального вмісту у вугіллі. Отримано експериментальний доказ, що перша фаза десорбції – евакуація газу з транспортних каналів – діється у перші секунди після роз консервації системи вугілля-метан. При виконанні досліджень вперше зроблена кількісна оцінка внутрішньо-порового тиску газу під час його десорбції з кам'яного вугілля.

ON THE DISTRIBUTION OF METHANE IN COIL

Alekseev A.D., Vasilkovsky V.A., Shazhko Ya.V.

Shares of free and adsorbed methane in open pores and microstructural units of a methane saturated coal are estimated using the volumetric method. The gas content in transport channels was found equal or higher than about one third of the total methane content. It was shown that the first stage of methane desorption from coal, gas discharge from open porosity, occurs during first few seconds after opening the coal/methane system. Interstitial gas pressure before desorption was firstly determined experimentally.

История изучения системы уголь-метан позволяет предположить, что в общем случае имеет смысл говорить о трех фазовых состояниях метана: в виде свободного газа в порах и трещинах; в виде молекул адсорбированных на поверхностях угля и в виде абсорбированных молекул в блоках угля с образованием твердого раствора метана в угле.

Можно выделить две основные модели описания системы уголь-метан. Согласно одной из них, весь метан находится в свободном и адсорбированном состояниях [1–3], а насыщенность угля газом обеспечивается развитой сетью мелких открытых пор со значительной дисперсией их сечения. Недостатком модели являются трудности в объяснении продолжительности процесса десорбции метана из угля. Согласно указанным представлениям и теоретическим оценкам [4], коэффициент диффузии газа в самых мелких порах угля должен превышать значения 10^{-6} – 10^{-7} м²/с, в то время как, согласно эксперименту [5], этот коэффициент значительно меньше – (10^{-14} – 10^{-16}) м²/с и характерен для диффузии в твердых телах.

Другая модель является следствием развития представлений о блоковом строении угля [6–8]. Экспериментальной основой для нее послужил сравнительный анализ кинетики выхода метана из угольных образцов различного размера [9]. Как показано в работе [10], опытные данные удается объяснить в предположении, что в структурном отношении каменный уголь представляет собой совокупность мельчайших образований – микроблоков, свобод-

ный объем между которыми составляет объем открытых пор и трещин. Указанные поры сообщаются с внешней поверхностью угля и служат путями эвакуации газа после его диффузии из микроблоков. В рассматриваемой модели десорбции микроблоки представляют собой области угольного образца не имеющие открытых пор и трещин. Размер этих областей предполагается малым по сравнению с размером гранулы угля. Блоковая модель угля выгодно отличается от других моделей, так как интерпретация опытных данных на ее основе имеет более убедительное обоснование. В ее рамках легко объяснить низкое значение коэффициента диффузии метана в углях, а высокую газоносность связать с наличием закрытых пор.

Таким образом, в рамках блочной модели угля общая задача о распределении метана может быть сведена к более узкой, а именно, – определению количества метана в

- 1) микроблоках угля;
- 2) свободном состоянии в открытых трещинах и порах;
- 3) адсорбированном состоянии на поверхностях угля.

Разумно считать далее, что при наличии закрытых пор в микроблоках, содержащийся в них метан, находится как в свободном, так и в адсорбированном состоянии, а соотношение фаз будет таким же, как и в открытых порах.

1. Определение количества метана в свободном и адсорбированном состояниях в открытых порах и трещинах каменного угля в условиях равновесия.

Количество свободного метана в открытых порах рассчитывается по формуле:

$$Q_{\text{оп}}^{\text{св}} = \frac{P_{\text{н}} \cdot V_{\text{оп}}}{P_{\text{атм}}} \cdot m_{\text{угля}},$$

где $V_{\text{оп}}$ – удельный объем открытых пор и трещин, который определяется пикнометрически; $P_{\text{н}}$ - давление метана в камере насыщения.

Пример расчета значения $Q_{\text{оп}}^{\text{св}}$, приведенного к атмосферному давлению, для образца угля шахты им. Засядько (пласт ℓ_1): $m_{\text{угля}} = 20$ г; $P_{\text{н}} = 30$ атм = $= 30 \cdot 10^5$ Н/м²; $V_{\text{оп}} = 0.06$ см³/г = $6 \cdot 10^{-5}$ м³/кг :

$$Q_{\text{оп}}^{\text{св}} = \frac{30 \cdot 10^5 \cdot 6 \cdot 10^{-5}}{10^5} \cdot 20 \cdot 10^{-3} = 36 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 36 \text{ см}^3.$$

Количество метана $Q_{\text{оп}}^{\text{адс}}$ сорбированного на поверхностях угля найдем, сравнивая количество газа, выделяющееся из контейнера с углем после его насыщения метаном и гелием. В основе методики лежит предположение о том, что гелий, в отличие от метана, не взаимодействует с углем, то есть гелий не адсорбируется на его поверхностях.

Отметим, что лабораторные исследования газоносности угля, проводимые методом десорбции метана в сосуд известного объема (объемный метод), включают три этапа: 1-й – насыщение угля метаном, сжатым до нескольких десятков атмосфер, 2-й – предварительный сброс сжатого газа из контейнера с углем после его насыщения и 3-й – сбор метана, выделяемого углем в накопительный сосуд. Таким образом, оценка величины $Q_{оп}^{алс}$ должна производиться в ходе выполнения второй, указанной выше, операции – сброса сжатого метана или гелия из свободного объема контейнера.

В контейнер с углем в гранулах 2,0–2,5 мм нами подавался сжатый до 30 атм газ – метан или гелий. После того, как газовая магистраль высокого давления перекрывалась, давление метана в контейнере уменьшалось из-за его сорбции углем. При «насыщении» гелием изменения давления в контейнере с углем замечено не было. В опыте с метаном сжатый газ вновь подавался в контейнер до тех пор, пока устанавливалось равновесное давление газа равное 30 атм, (сорбция продолжается более 10 суток). Перед регистрацией десорбции производился сброс сжатого газа из свободного объема контейнера в сосуд известного объема. Эта операция занимает не более 5-ти секунд, после которых выделение гелия в накопительный сосуд более не наблюдается. В случае метана, наоборот, выход метана продолжался, однако скорость его выделения была на несколько порядков меньше, чем в ходе сброса давления газа из свободного объема. Эти результаты свидетельствуют об отсутствии взаимодействия гелия с углем и подтверждают обоснованность выбранной методики оценки $Q_{оп}^{алс}$.

Условия и результаты первого опыта (*с гелием*): температура окружающей среды 25°C; исходное давление гелия в контейнере с углем 30 атм = $30 \cdot 10^5$ Н/м²; масса угля $m_{угля} = 20$ г; объем накопительного сосуда $V_{нс} = 4804$ см³ = $48.04 \cdot 10^{-4}$ м³; давление гелия в накопительном сосуде после «сброса» газа из свободного объема контейнера с углем $P_{нс} = 210$ мм.рт.ст. = 27997 Н/м²; атмосферное давление $P_{атм} = 10^5$ Н/м².

$$Q_{He} = \frac{P_{нс} V_{нс}}{P_{атм}} = \frac{27997 \cdot 48.04 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 1345 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 1345 \text{ см}^3.$$

Условия и результаты второго опыта (*с метаном*): давление метана после «сброса» сжатого газа из свободного объема камеры с углем $P_{нс} = 225$ мм.рт.ст. = 29997 Н/м²; остальные параметры эксперимента такие же, как и в первом опыте.

$$Q_{CH_4} = \frac{29997 \cdot 48.04 \cdot 10^{-4}}{10^5} = 1441 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3 = 1441 \text{ см}^3.$$

Считая, что различие значений Q_{CH_4} и Q_{He} обусловлено только эффектом адсорбции метана на поверхностях угля, получим:

$$Q_{оп}^{алс} = Q_{CH_4} - Q_{He} = 96 \text{ см}^3.$$

Таким образом, количество адсорбированного метана на открытых поверхностях угля почти в 3 раза больше, чем метана в свободном состоянии. Заметим, что в действительности величина $Q_{оп}^{адс}$ может оказаться еще большей. Это связано с тем, что из-за большей подвижности и малого размера атомы гелия проникают в столь малые поры, которые недоступны молекулам метана.

2. Определение количества метана в микроблоках угля.

Для определения количества газа $Q_{мб}$ в микроблоках также можно использовать объемный метод. Такая возможность следует из анализа результатов нашего опыта по определению проницаемости угля (см. Приложение 1). В ходе его выполнения было обнаружено, что при сбросе сжатого метана из свободного объема камеры насыщения время изменения давления газа в открытых порах от максимального (давление насыщения) до минимального (при десорбции) не превышает 5 секунд. и зависит, практически, от скорости открывания газового вентиля.

Эти результаты важны для выбора методики оценки значения $Q_{мб}$, так как дают нам право рассматривать выход метана в два этапа. Вначале – при сбросе сжатого газа из контейнера с углем – происходит эвакуация свободного и адсорбированного метана из открытых транспортных каналов (пор и трещин). После этого становится возможным наблюдение и регистрация медленного и продолжительного процесса десорбции – выхода метана из микроблоков угля. В случае, когда этот газ собирается в накопительном сосуде (НС), процесс десорбции может быть неполным из-за некоторого давления в НС. Учитывая, что в этом случае газ остается не только в свободном, но и адсорбированном состояниях, недостаток объемного метода может быть существенным. Его легко устранить, если в процессе десорбции охладить накопительный сосуд в среде жидкого азота. В сосуде будет поддерживаться низкое давление (давление насыщенных паров метана при $T = -196^{\circ}\text{C}$ составляет около 10 мм.рт.ст.), а выход метана будет более полным. После завершения десорбции в таких условиях сосуд изолируется от камеры с углем, отогревается до комнатной температуры, после чего регистрируется установившееся в нем давление.

Пример расчета значения $Q_{мб}$ метана в микроблоках угля.

Условия и результаты эксперимента: уголь шахты им. Засядько; давление насыщения метаном – 30 атм; масса угля 20 г; объем накопительного сосуда $V_{нс} = 1217 \text{ см}^3 = 12.17 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; давление, которое установилось в НС после завершения десорбции, $P_{нс} = 141 \text{ мм.рт.ст.} = 0,188 \cdot 10^5 \text{ н/м}^2$.

$$Q_{мб} = \frac{V_{нс} \cdot P_{нс}}{P_{атм}} = \frac{12.17 \cdot 10^{-4} \cdot 0.188 \cdot 10^5}{10^5} = 2.28 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 = 228 \text{ см}^3.$$

Таким образом, полное количество метана в 20 граммах угля шахты им. А.Ф. Засядько (пласт 4) после насыщения его метаном сжатым до 30 атмосфер составляет

$$\sum Q_{\text{CH}_4} = Q_{\text{оп}}^{\text{св}} + Q_{\text{оп}}^{\text{адс}} + Q_{\text{мб}} = 36+96+228 = 360 \text{ см}^3,$$

что соответствует газоносности угля равной $18 \text{ м}^3/\text{т}$.

Для исследователей важным является экспериментальный факт потери более трети метана еще до начала измерения его количества в угле. Причина обнаруженного явления состоит в том, что сброс сжатого газа из свободного объема контейнера с углем, или отделение куска угля от газоносного пласта, сопровождается интенсивной и быстрой эвакуацией метана из открытых пор и трещин. Этот процесс завершается образованием условий, когда дальнейшее истечение газа происходит при балансе диффузионного и фильтрационного потоков десорбции. Время установления баланса зависит от размера гранулы (куска) угля. Этот и некоторые другие вопросы нестационарного истечения метана (десорбции) отражены в Приложениях.

Приложение 1.

Определение давления метана в открытых порах угля при десорбции.

Выше отмечалось, что весь процесс десорбции можно условно разделить на две фазы: первая – это фаза интенсивного выделения газа, которая предшествует установлению баланса потоков диффузии и фильтрации, и вторая – завершающая фаза, когда источником выделяемого углем газа есть только его диффузия из закрытых пор в открытые поры. В ходе первой фазы давление метана в открытых порах угля быстро уменьшается и достигает некоторого минимального значения, при котором фильтрационный поток газа в открытых порах становится равным потоку газа выделяемого путем диффузии из микроблоков угля. Как показывает практика, в случае мелких гранул угля первая фаза настолько скоротечна, что из-за трудностей технического характера даже в лабораторных опытах ею часто приходится пренебрегать. Таким образом, десорбция газа, наблюдаемая в опытах с мелкими гранулами угля (размером 1 см и меньше), практически, постоянно проходит в условиях баланса диффузионного и фильтрационного потоков газа.

Возвращаясь к материалу первого раздела статьи, логично поставить вопрос, – какое количество метана остается в порах после завершения первой фазы выхода метана, то есть к моменту регистрации десорбции? Если давление метана в порах, при этом, все еще велико, то изложенный в первом разделе способ оценки величины $Q_{\text{оп}}^{\text{адс}}$ адсорбированного метана следует признать ошибочным, либо требующим уточнений. Этот вопрос тем более важен, так как от исхода его решения может зависеть прогноз загазованности места добычи или хранения угля.

Мы изучали зависимость стационарного потока газа проходящего через уголь от градиента давления газа. Очевидно, что эту зависимость, можно использовать далее для определения давления метана в транспортных каналах при его десорбции из угля. В качестве газа в наших опытах использовался воздух и метан. Образец свободного от влаги угля имел форму цилиндра

диаметром 13 мм и высотой $l_{\text{цил}} = 12$ мм. Регистрация количества и скорости выделения газа производилась по изменению давления в накопительном сосуде, объем которого составлял $V_{\text{НС}}^{\text{стан}} = 340 \text{ см}^3$ и выбирался из условия минимального влияния накапливаемого в нем газа на результат опыта. Избыточное относительно вакуума давление газа определялось с помощью ртутно-масляных манометров.

В таблице 1 представлены результаты исследований квазистационарного движения молекул метана через образец угля шахты им. Засядько пласта 4. Используются обозначения: Δt – продолжительность опыта в секундах; P_1 и P_2 – давление газа на входе и выходе образца в мм. ртутного столба; $\Delta(P^2)$ – разность квадратов этих давлений; $\Delta P_{\text{НС}}$ – изменение давления газа в накопительном сосуде за время опыта в мм. масляного столба; $(\overline{\Delta P}/\Delta t)$ – скорость изменения этого давления – (мм. масл. ст./сек).

Эти данные дополнены результатами изучения переноса молекул воздуха и представлены также графически на рис. 1.

Таблица 1.

Данные опыта по изучению влияния перепада давления метана по образцу угля на скорость изменения давления газа в накопительном сосуде

P_1	P_2	$\Delta(P^2)$	$\Delta P_{\text{НС}}$	Δt	$(\overline{\Delta P}/\Delta t)$
125	15	15973	59	5400	0.011
161	45	28125	93	3900	0.024
245	30	60937	70	1700	0.041
325	0	105469	114	1500	0.076
453	0	205460	162	1170	0.139
577	0	333594	199	870	0.229

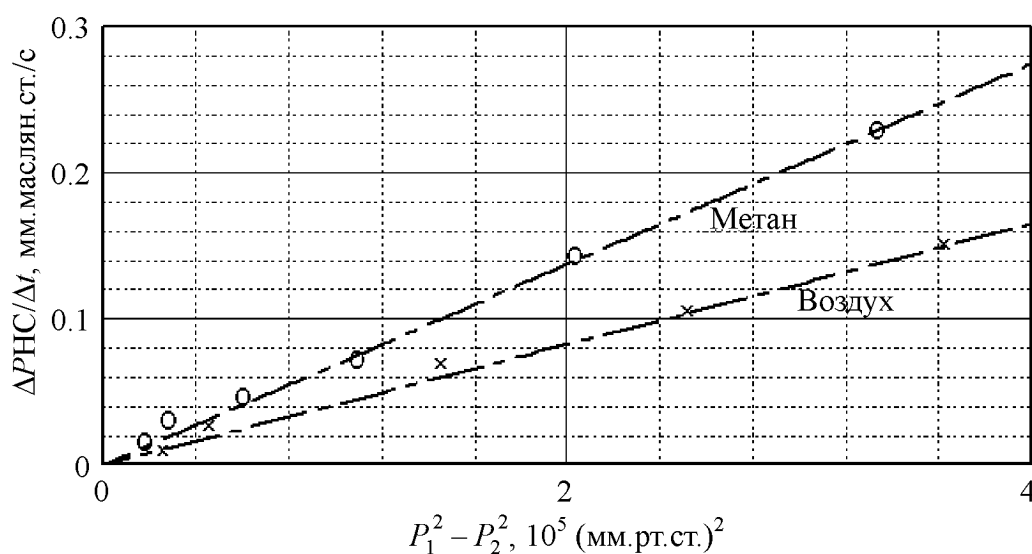


Рис. 1. Зависимость скорости изменения давления газа в накопительном сосуде от разности квадратов давлений на торцах образца угля

Линейный характер зависимости $(\overline{\Delta P_{\text{НС}}}/\Delta t)$ от $\Delta(P^2)$ показывает, что даже в области низких давлений (ниже атмосферного) можно говорить о вязком течении газов в каменном угле и, соответственно, о возможности применения закона Дарси для его описания. В этом случае, согласно работе [11], при стационарном ламинарном течении газа в изотермическом режиме молекулярный расход газа через транспортные каналы (поры) угля будет описываться выражением:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \frac{\kappa S(P_1^2 - P_2^2)}{\eta 2m_0\beta L}. \quad (1)$$

В (1) параметр N – число молекул газа, m_0 – масса одной молекулы, S – площадь сечения торца образца угля, β – коэффициент пропорциональности между давлением и плотностью газа $\beta = P/\rho$, $l_{\text{цил}}$ – длина образца угля, P_1 и P_2 – давление газа на торцах образца угля, η – вязкость газа, κ – проницаемость угля.

Так как $\partial N/\partial t = [V_{\text{НС}}(\partial P_{\text{НС}}/\partial t)]/k_B T$, то из уравнения (1) получаем выражение для проницаемости κ угля:

$$\kappa = \frac{V_{\text{НС}} 2l_{\text{цил}}}{k_B T S_{\text{цил}} (P_1^2 - P_2^2)} \left[\eta \beta m_0 \frac{\Delta P_{\text{НС}}}{\Delta t} \right].$$

Для примера выполним расчет значения проницаемости угля на основе полученных экспериментальных данных по метану. Используем величины: $V_{\text{НС}}^{\text{стац}} = 340 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$; $l_{\text{цил}} = 12 \cdot 10^{-3} \text{ м}$; постоянная Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Н} \cdot \text{м} \cdot (\text{К})^{-1}$; температура $T = 300 \text{ К}$; площадь торца цилиндра $S_{\text{цил}} = 1,32 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$; перепад квадрата давления по длине образца $\Delta(P^2) = 105469 \cdot (133,322)^2 = 0,187 \cdot 10^{10} \text{ н}^2 \cdot \text{м}^{-4}$; при этом значении $\Delta(P^2)$ скорость изменения давления $(\Delta P_{\text{НС}}/\Delta t)^{\text{стац}}$ в накопительном сосуде составляет $0,076 \cdot 8,7 = 0,66 \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, масса молекулы метана $m_0 = 26,5 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$; $\eta = 1,08 \cdot 10^{-5} \text{ н} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{с}$; $\beta = 10^5/0,717 = 1,395 \cdot 10^5 \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-2}$.

$$\kappa = \frac{8160 \cdot 10^{-9}}{102,2 \cdot 10^{-17}} \cdot [26,35 \cdot 10^{-27}] = 2,1 \cdot 10^{-16} \text{ м}^2 = 0,21 \text{ мДарси}.$$

Оценка проницаемости по воздуху дает примерно такую же величину, потому что различие в скорости проникновения молекул воздуха и метана связано с таким же различием вязкости этих газов.

Сравним, далее, поток метана в приведенном выше опыте с потоком газа при его десорбции из навески угля. Масса навески составляла 20 грамм, размер гранул угля $R_{\text{гр}} = 2,0\text{--}2,5 \text{ мм}$, предварительное насыщение производилось метаном, сжатым до давления 30 атм. Регистрация хода десорбции начиналась через 5 секунд – время, необходимое для сброса давления сжатого метана в свободном объеме контейнера. В ходе эксперимента регистрировалось изменение давления газа в накопительном сосуде по мере его выхода из угля. На рис. 2 показан ход десорбции метана из угля в предварительно вакуумированный сосуд объемом $V_{\text{НС}}^{\text{дес}} = 1217 \text{ см}^3$.

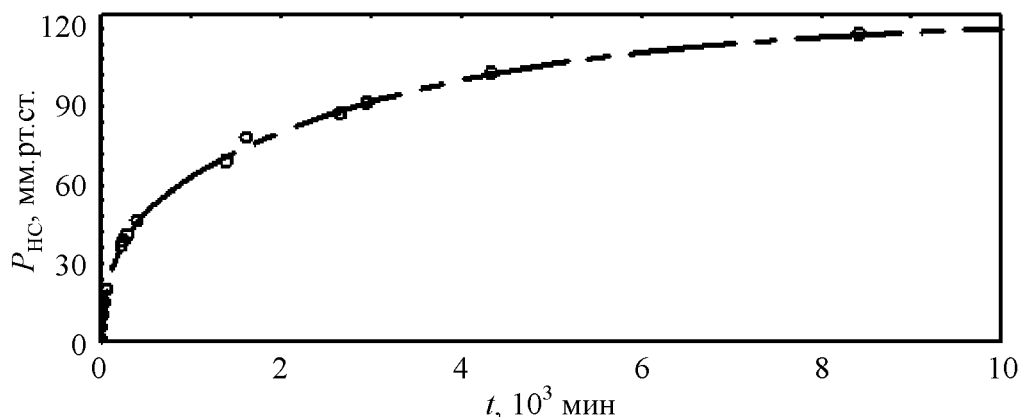


Рис. 2. Давление метана в накопительном сосуде как функция времени десорбции: \circ – экспериментальные данные; — – вид соответствующей интерполяционной функции $P_{HC} = a(1 - (1 + bt)^{-0.5}) + c(1 - \exp(-t/d))$

При обработке данных эксперимента в компьютерной программе EasyPlot использовалась интерполяционная функция вида $P_{HC} = a(1 - (1 + bt)^{-0.5}) + c(1 - \exp(-t/d))$. Подробнее о выборе вида интерполяции см. [12].

Имея данные по стационарному течению газа, можно рассчитать величину $\Delta(P^2)^{дес}$, градиент которой по длине открытых пор в гранулах угля определяет наблюдаемый в ходе десорбции поток газа:

$$\Delta(P^2)^{дес} = \left[\frac{\Delta(P^2)}{\partial P_{HC} / \partial t} \right]^{стационар} \cdot \frac{V_{HC}^{дес}}{V_{HC}^{стационар}} \cdot \frac{R_{гр}^2 \cdot S_{цил}}{3 \cdot V_{угля} \cdot l_{цил}} \cdot \left[\frac{\partial P_{HC}}{\partial t} \right]^{дес} \quad (2)$$

В формуле (2) значения параметров в первой квадратной скобке соответствуют стационарному потоку газа, а во второй – потоку при десорбции. Параметр $V_{угля}$ – суммарный объем гранул угля в навеске, который в данном случае составляет $\sim 15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Численное значение первой квадратной скобки, согласно нашему эксперименту, равно $2,97 \cdot 10^9 \text{ Па} \cdot \text{с}$ (или $2,227 \cdot 10^7 \text{ мм.рт.ст.} \cdot \text{сек}$). Как видно из рис. 3, максимальному потоку газа соответствует значение $(\partial P_{HC} / \partial t)^{дес}$

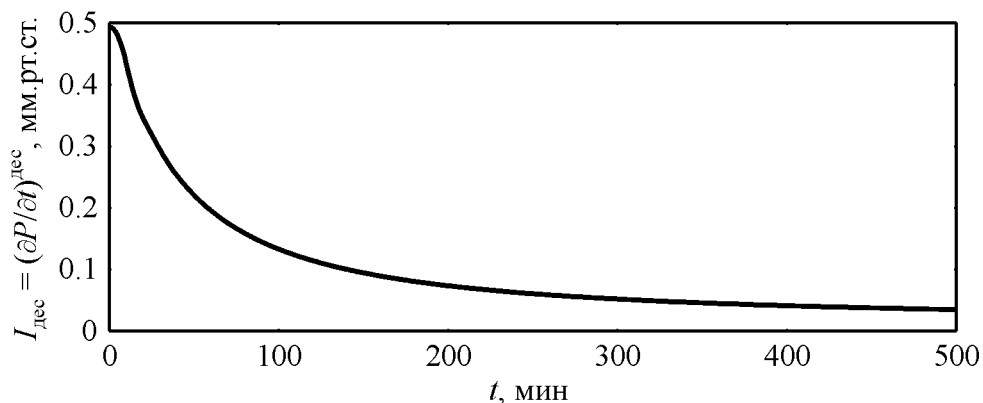


Рис. 3. Скорость изменения давления метана в накопительном сосуде как функция времени десорбции

равное $(0.5/60)=1.11$ Па/с (или $8.33 \cdot 10^{-3}$ мм.рт.ст./сек). Подставляя в (2) остальные численные значения, можно найти, что в начальный момент регистрации десорбции метана величина $\Delta(P^2)^{\text{дес}} = (P_1^2 - P_2^2)^{\text{дес}}$ составляет $4.1 \cdot 10^6$ (Па)². Когда газ из угля выделяется в предварительно вакуумированный сосуд, допустимо считать, что в начальный момент десорбции $P_2 \approx 0$. Отсюда следует, что при десорбции из гранул размером 2,0–2,5 мм перепад давления метана в открытых порах не превышает $\sqrt{4.1 \cdot 10^6} \approx 2 \cdot 10^3$ Па (или 15 мм.рт.ст.). Аналогичные исследования десорбции, проведенные на угле в гранулах 0,2–0,25 мм и 9,0–10 мм, показывают, что давление метана в порах составляет 2,5 и 28 мм.рт.ст., соответственно.

Полученные оценки показывают величину давления метана в порах в начальный момент регистрации десорбции. Как видно из рисунка 2, по мере выхода метана из микроблоков поток десорбции и фильтрации слабеет. Поэтому перепад давления в порах будет уменьшаться.

Приложение 2.

Определение характерного времени образования баланса диффузионного и фильтрационного потоков при десорбции метана из угля

Можно количественно оценить время, в течение которого давление газа в порах уменьшается от максимального (после насыщения угля) до минимального (при десорбции). Для этого достаточно определить характерное время τ_f фильтрационного процесса, выражение для которого получено ранее [10]:

$$\tau_f = 4 R_{\text{тр}}^2 \eta \gamma / \kappa \mu^2 P_1 .$$

Величина τ_f различна для различного размера гранул угля и составляет, в частности, 0.048, 0.8 и 7.6 с для гранул диаметром 0.2, 2.0 и 9,5 мм, соответственно. Отметим, что полученные оценки величин τ_f справедливы для конкретного угля, который был насыщен метаном под определенным давлением. При ином насыщении баланс потоков диффузии и фильтрации будет характеризоваться другими значениями P_1 и τ_f .

Таким образом, представленные здесь исследования показывают, что выход газа, содержащегося в открытых порах угля, происходит в первые секунды после расконсервации равновесной системы уголь-метан, а количество оставшегося в порах газа становится пренебрежимо малым. Эту особенность выделения газа необходимо учитывать при добыче угля, а также в случае, когда берутся пробы для его исследования. Выход газа из пор угля в первые секунды после его отделения от пласта, насыщенного газом, может составлять более 30% от его общего содержания в угле.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов Б.М., Фейт Г.Н., Яновская М.Ф. Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов. – М.: Наука, 1979. – 195 с.
2. Методические указания по определению содержания сорбированного и свободного метана в ископаемых углях. – Макеевка–Донбасс, МакНИИ, 1977. – 72 с.
3. Желтов Ю.П., Золотарев П.П. О фильтрации газа в трещиноватых породах. – ПМТФ, 1962. – №5.
4. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. – М.: Химия, 1980. – 232 с.
5. Васильковский В.А. Оценка коэффициента диффузии и характерного времени диффузионного процесса при десорбции метана из каменного угля. Материалы международной конференции «Форум гірників – 2007». Дніпропетровськ.: Національний гірничий університет. – 2007. – Т. 1. – С. 100–106.
6. Баренблатт Г.И., Желтов Ю.П., Кочина И.Н. Об основных представлениях теории фильтрации однородных жидкостей в трещиноватых породах. – ПММ, 1960. – Т. XXIV, №5.
7. Василенко Т.А., Алексеев А.Д., Фельдман Э.П., Калугина Н.А., Молчанов А.Н. Массоперенос метана в угле, обусловленный совместной фильтрацией и диффузией. Физика и техника высоких давлений. – 2004. – Т. 14, №3. – С. 107–118.
8. Alexeev A., Feldman F., Vasilenko T. Methane desorption from a coal-bed, Fuel, V. 88, 2007.
9. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Калугина Н.А.. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля. Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк, 2005. – вып. 8. – С. 1–21.
10. Васильковский В.А., Калугина Н.А., Молчанов А.Н. Фазовые состояния и механизмы десорбции метана из угля. Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк, 2006. – вып. 9. – С. 62–70.
11. Лейбензон Л.С. Движение природных жидкостей и газов в пористой среде. – М.-Л.: ОГИЗ, 1947. – С. 244.
12. Васильковский В.А., Ульянова Е.В. Некоторые аспекты интерпретации кинетики десорбции метана из каменного угля. Физико-технические проблемы горного производства. – Донецк, 2006. – вып. 9, С. 56–61.