

УДК 622.831: 537.86

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА И ВОДЫ
ИЗ ВМЕЩАЮЩИХ ПОРОД УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ**

**к.ф.-м.н. Василенко Т.А., к.ф.-м. н. Кириллов А.К., аспирант Шажко Я.В.
(ИФГП НАНУ)**

Аналізуються кінетичні криві вимірювання маси волого- та метанонасичених зразків пісковика та глинистого сланцю, що отримані при трьох температурах. Приведені характерні параметри кривих, які визначають швидкість десорбції та значення енергії активації.

**RESEARCH OF METHANE AND WATER DESORPTION
FROM BEARING ROCKS OF COAL STRATA**

Vasilenko T.A., Kirillov A.K., Shazhko Ja.V.

The kinetic curves for the mass change of water- and methane sorbing samples of sandstone and the clay shale analyzed, obtained for three values of temperature. The reference parameters of curves determining velocity of desorption and value of the activation energy are given.

Введение

Сорбционные свойства горных пород оказывают существенное влияние на условия инициирования внезапных выбросов в условиях разработки угольного пласта. Сорбционные и механические свойства вмещающих пород определяют газосодержание разрабатываемого угольного пласта. Поэтому изучение процесса десорбции песчаников и сланцев является важным для заключения о причинах повышенного содержания метана и внезапных выбросов в угольных шахтах. Особенно это относится к современным высоконагруженным шахтам, в которых уголь добывают на глубинах, превосходящих отметку 1000 м.

В данной работе изучались свойства песчаника из скважин № 1 и № 2 шахты им. А.Ф. Засядько, вмещающего угольный пласт $l'_1Sl'_2$, 13-й восточный конвеерный штрек, горизонт $h = 1312$ м, а также сланец из кровли угольного пласта l'_2 – Кирпичевка шахты Торецкая, горизонт $h = 810$ м.

Характеристики песчаника следующие. Песчаник серый, мелкозернистый, полевошпатово-кварцевый, на глинистом цементе с плохо выраженной горизонтальной слоистостью, в почве слоя содержит линзы угля. Крепкий, водоносный, трещиноватый, выбросоопасный. Контакт зерен четкий, сцепление слабое.

Согласно геологической характеристике вмещающей породы из кровли пласта l'_2 – сланец глинистый, слоистый. Связь слоев средняя до слабой, трещиноватый, средней устойчивости до устойчивого, средней обрушаемости, но склонный к внезапному обрушению. Коэффициент крепости $f = 4-3$. Содержание SiO_2 – 10–20%.

Исследовалась потеря массы на влагомере следующих партий образцов:

1. Просушенные в течение двух часов при температуре 150°C образцы, которые затем насыщались метаном в камере высокого давления при 10Мпа в течение 7 дней;

2. Метанонасыщенные образцы, которые были предварительно насыщены влагой в атмосфере насыщенных паров при 30°C;

2. Влагонасыщенные образцы без насыщения метаном.

Последующая запись кривых потери массы позволила сравнить три варианта образцов и влияние влаги на характерные временные параметры десорбции образцов пород.

Для изучения процесса десорбции использовался влагомер ADS200, позволяющий регистрировать потерю массы образца с точностью 0.01% с заданным шагом по времени до максимальной температуры 150°C с цифровой регистрацией в памяти компьютера. Кроме того, на лабораторной установке, созданной для проведения исследований воздействия электромагнитных колебаний на десорбцию метана из угля, регистрировался объем вышедшего метана [2]. Это позволило разделить процессы потери массы образцами, связанные с выходом воды и метана (влагомер) и метана (лабораторная установка) в закрытую емкость.

Экспериментальные данные

Для анализа кривые десорбции, полученные с помощью влагомера, представлялись в двух видах. Первая зависимость предполагает, что изменение массы со временем происходит по степенному закону. Тогда в двойных десятичных логарифмических координатах кривая десорбции запишется в виде [4]:

$$\lg(V) = b_0 + b_1 \lg(t),$$

где V – относительная влажность. Коэффициент b_1 – скорость десорбции на определенном этапе потери массы.

Коэффициенты десорбции (эффективной диффузии) вычислены из равенства $D = \alpha R^2$, где α определен из наклона полулогарифмической линейной зависимости $\ln(V) = a_0 + \alpha t$. Данная зависимость предполагает, что изменение массы образца, измеряемое на влагомере, в каждый момент времени определяется равенством

$$\frac{\Delta m(t)}{m_0} = V = \frac{m_0 - m(t)}{m_0} = \exp(-\alpha \cdot t),$$

где m_0 – начальная масса образца.

Из рис. 1 следует, что скорость потери массы, b_1 , песчаника, насыщенного влагой, на достаточно продолжительном отрезке времени сохраняет свое значение. Только на конечном отрезке кривой, когда произошло истощение содержания флюидов в порах, скорость потери массы уменьшается. Значения скорости десорбции и коэффициента десорбции на начальной и конечной стадиях показаны в табл. 1.

Таблица 1.

Параметры десорбции флюидов из песчаника

$T, ^\circ\text{C}$	Параметр	Начальная стадия	Конечная стадия
50	α, c^{-1}	$8.93 \cdot 10^{-4}$	$8.22 \cdot 10^{-6}$
	b_1	0.207	0.026
	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$1.13 \cdot 10^{-9}$	$1.04 \cdot 10^{-11}$
90	α, c^{-1}	$1.69 \cdot 10^{-4}$	$1.92 \cdot 10^{-6}$
	b_1	0.058	$6.15 \cdot 10^{-3}$
	$D, \text{м}^2/\text{с}$	$2.14 \cdot 10^{-10}$	$2.42 \cdot 10^{-12}$

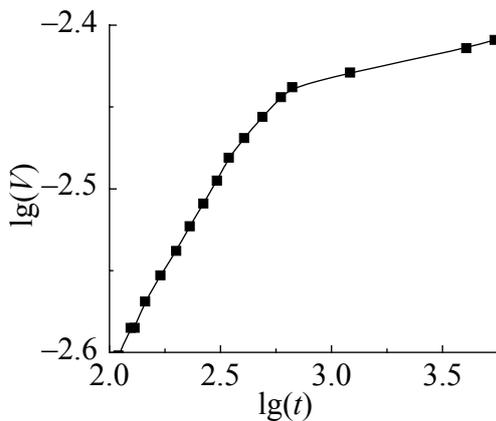


Рис. 1. Изменение массы песчаника, насыщенного влагой, при 50°C. Фракция 2 – 2.5 мм (шахта им. А. Ф. Засядько)

Для сланца применялась та же самая процедура. Фракция размером 3–4 мм увлажнялась в течение трех суток в герметичном сосуде в парах дистиллированной воды. Затем она насыщалась метаном в камере высокого давления при 10 МПа в течение 7 суток. Измерение массы образца проводилось на влагомере при температурах 50, 70 и 90°C. Одновременно часть фракции помещалась в пробирки, и измерялся выход метана при комнатной температуре в установке, созданной для изучения воздействия электромагнитного поля на десорбцию метана из ископаемых углей [2].

В последнем случае изменение объема газа не превосходило одного деления шкалы (2 мл), в то время как на влагомере потеря массы образцами достигала значений 0.3–0.58% в зависимости от температуры.

Данные для параметров десорбции влагонасыщенных образцов сланца представлены в табл. 2. На основании этих данных можно сделать вывод, что влагонасыщенные образцы песчаника и сланца на влагомере теряют массу практически за счет потери воды (дегидратации), метан уходит из образцов только в первые секунды после открытия камеры высокого давления и сброса последнего. Этот вывод подтверждается измерениями потери массы метанонасыщенных образцов на влагомере, которые были обезвожены при температуре 150°C до насыщения их метаном.

Данное заключение не кажется удивительным, если учесть, что поровая структура сланцев и песчаников в отличие от углей в основном образована открытыми мезо- и макропорами [1].

Таблица 2.

Параметры десорбции для метано- и влагонасыщенных образцов сланца

$T, ^\circ\text{C}$	Параметр	Начальная стадия	Конечная стадия
50	α, c^{-1}	$8.381 \cdot 10^{-3}$	$1.12 \cdot 10^{-5}$
	b_1	1.66	0.064
	$D, \text{m}^2/\text{c}$	$2.55 \cdot 10^{-8}$	$3.43 \cdot 10^{-11}$
70	α, c^{-1}	$3.86 \cdot 10^{-4}$	$1.31 \cdot 10^{-5}$
	b_1	0.071	0.027
	$D, \text{m}^2/\text{c}$	$1.18 \cdot 10^{-9}$	$4.01 \cdot 10^{-11}$

Если сравнить показатель α , характеризующий скорость изменения массы образцов песчаника и сланца, то можно заметить, что для сланцев эта величина на начальной стадии практически на порядок больше, чем для песчаника. Этот факт можно объяснить более крупными порами сланца по сравнению с песчаником. На конечной стадии эти величины и показатели b_1 , полученные из зависимости в десятичных логарифмах, практически сравниваются для измерений при одной и той же температуре. Это означает, что потеря массы образцами практически определяется только процессом дегидратации. Действительно, энергия активации, вычисленная для сланца, оказалась равной $E = 53.8$ кДж/моль, что характерно для энергии связи молекул воды с поверхностью образцов сланца за счет слабых водородных связей цепочек ОН. О поверхностном характере десорбции свидетельствуют также малые значения скорости десорбции $b_1 < 0.1$. Для песчаника получено значение энергии активации $E = 36.2$ кДж/моль.

Ниже приводятся данные для образцов, которые предварительно просушивались при 150°C в течение двух часов, затем насыщались метаном при 10 МПа в течение 7 суток. После этого потеря массы образцами измерялась влагомером (рис. 2–4).

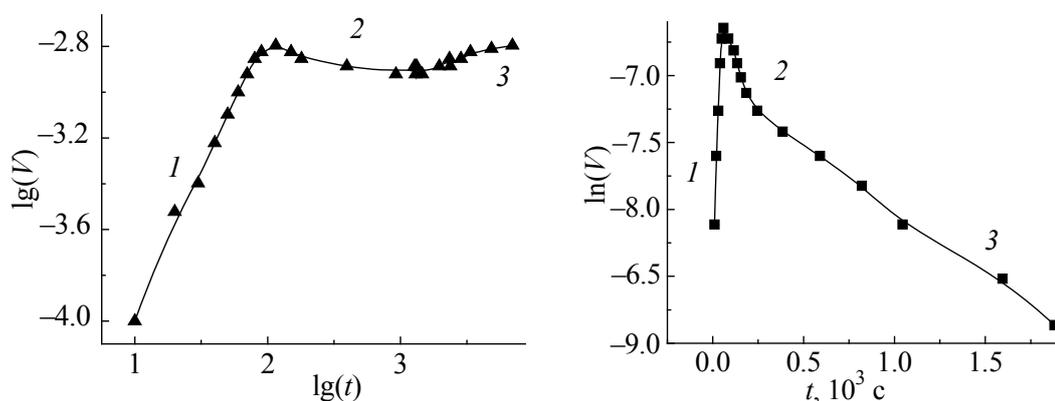


Рис. 2. Потеря массы сланцем при 70°C , фракция 3–4 мм. Стадии: 1 – выход метана, 2 – набор влаги, 3 – потеря влаги

Рис. 3. Потеря массы сланцем при 50°C , фракция 3–4 мм. Стадии: 1 – выход метана, 2 – набор влаги по степенному закону, 3 – набор влаги по экспоненциальному закону

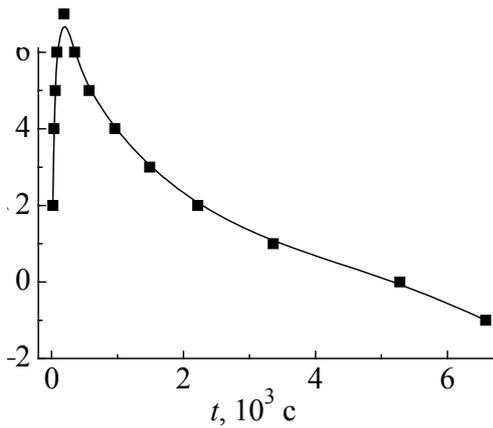


Рис. 4. Изменение массы песчаника (фракция 2.0–2.5 мм), насыщенного метаном, при 50°C

В этом варианте экспериментов можно выделить несколько стадий кривой десорбции. На первом этапе происходит быстрый выход метана из открытых пор. Затем на стенках пор начинают сорбироваться молекулы воды из воздуха. На последней стадии возможны различные варианты поведения кривой в зависимости от температуры. Если температура достаточно низкая (50°C), происходило увеличение массы образца по экспоненциальному закону. При температуре 70°C наблюдалась дальнейшая

потеря флюидов из сланца после фазы набора влаги из воздуха. Только при 90°C на всех этапах происходила потеря массы образца. Такие же закономерности наблюдаются и для выхода метана из (фракция 0.4–0.5 мм) образцов песчаника из скважин № 1 и № 2.

Для фракции песчаника 2.0–2.5 мм при 50°C после кратковременной стадии выхода метана по степенной зависимости с показателем $b_1 = 0.764$ происходила сорбция воды по экспоненциальной зависимости с показателем $\alpha = -1.18 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, что соответствует коэффициенту сорбции $D = 1.49 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$.

Следующий этап состоял в исследовании кривой десорбции образцами песчаника и сланца, насыщенных водой в закрытой емкости (эксикаторе) в течение трех суток. После этого проводилась запись потери массы на влагомере в течение двух часов при температурах 50; 70; 90°C. Насыщение метаном не проводилось.

Видно, что в отличие от метанонасыщенных образцов потеря массы идет на всех этапах измерения (рис. 5). В режиме работы влагомера 50°C можно выделить три отрезка кривой, на которых она описывается степенной зависимостью (рис. 5,а). Первый соответствует потере массы за время выхода влагомера на заданный режим постоянной температуры. Его продолжительность около одной минуты. Второй и третий этапы соответствуют различной скорости дегидратации. Подобный вид имеет кривая при 70°C. Данные для параметров десорбции воды из сланца представлены в табл. 3.

Представляет интерес получить значения энергии активации десорбции воды для сланца. Согласно методике, изложенной в [3], были выбраны такие отрезки на кривой десорбции, построенной в двойных логарифмических координатах, где скорость десорбции остается постоянной и не зависит от количества молекул воды, сорбированных на поверхности образцов (стадия № 2, см. табл. 3). Соответствующие значения коэффициентов десорбции α и скорости десорбции b_1 показаны в табл. 4. Получено значение энергии активации $E = 12.3 \text{ кДж/моль}$.

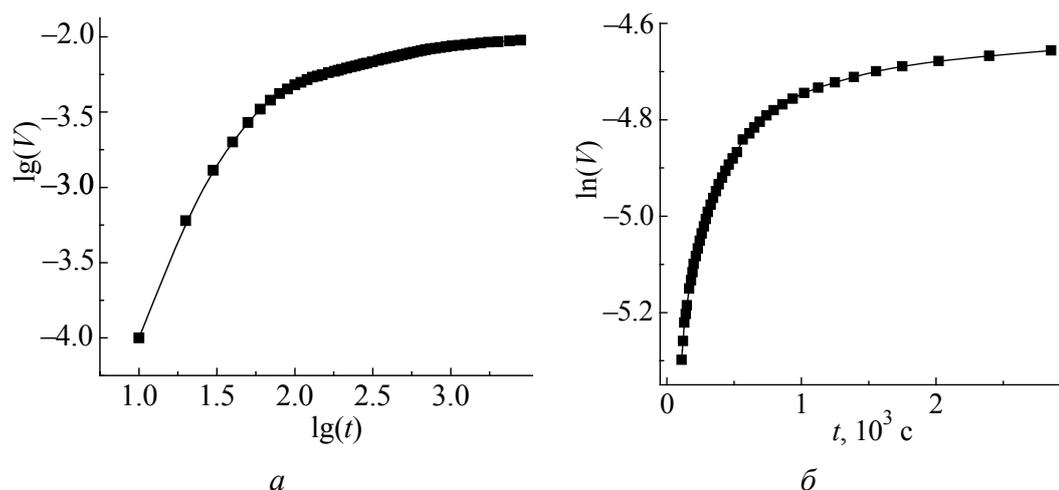


Рис. 5. Кривая десорбции воды из сланца (фракция 3–4 мм) при 50°C, построенная: а – в двойных логарифмических, б – полулогарифмических координатах.

Таблица 3.

Параметры десорбции воды из сланца (фракция 3–4 мм)

$T, ^\circ\text{C}$	Параметр / стадия	1	2	конечная
50	α, c^{-1}	2.06	$1.37 \cdot 10^{-3}$	$2.38 \cdot 10^{-5}$
	b_1		0.251	0.067
	$D, \text{м}^2/\text{с}$		$4.0 \cdot 10^{-9}$	$7.31 \cdot 10^{-11}$
70	α, c^{-1}	–	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$2.19 \cdot 10^{-5}$
	b_1	1.667	0.203	0.057
	$D, \text{м}^2/\text{с}$	–	$4.0 \cdot 10^{-10}$	$6.71 \cdot 10^{-11}$
90	α, c^{-1}	–	$9.12 \cdot 10^{-4}$	$2.72 \cdot 10^{-5}$
	b_1	1.65	0.129	0.043
	$D, \text{м}^2/\text{с}$	–	$2.8 \cdot 10^{-9}$	$8.31 \cdot 10^{-11}$

Таблица 4.

Параметры десорбции воды из глинистого сланца

$T, ^\circ\text{C}$	α, c^{-1}	b_1
50	$4.35 \cdot 10^{-4}$	0.216
70	$4.77 \cdot 10^{-4}$	0.191
90	$7.25 \cdot 10^{-4}$	0.201

Интересные особенности поведения кривых десорбции обнаружены для образцов песчаника, полученных из двух скважин шахты им. А.Ф. Засядько. Оба образца были измельчены до фракции 0.4–0.5 мм, прошли через просушивание при температуре 150°C в течение двух часов и насыщались метаном под давлением 10 МПа в течение 7 суток. После этого давление в камере сбрасывалось. Партия образца делилась на две части. Потеря массы проводилась одновременно на двух влагомерах при 50 и 70 °C.

Песчаник из скважины №2 быстро в течение одной минуты теряет массу за счет выхода метана (общая потеря массы 0.15%), а затем сорбирует влагу из воздуха по экспоненциальному закону подобно тому, как это происходило для фракции песчаника 2.0–2.5 мм (рис. 4), с коэффициентом сорбции $\alpha = 1.55 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При 70°C наблюдалась быстрая потеря массы в течение одной минуты, пока влагомер выходил на заданный температурный режим (0.09%), а затем масса образца не менялась за все время измерений (1 ч 20 мин).

Кривая изменения массы для песчаника из скважины №1 при 50°C имела явно выраженные три стадии аналогично случаю для сланца (рис. 3): 1) быстрая потеря массы за счет выхода метана при выходе влагомера на заданный температурный режим (до 0.15%); 2) набор влаги по степенному закону в течение 100 сек; 3) медленный набор влаги по экспоненциальному закону с коэффициентом сорбции $\alpha = 3.68 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. При 70°C наблюдаются все три указанные стадии. В отличие от песчаника из скважины № 2 на третьей стадии не наблюдалось выхода на постоянный уровень, а продолжался медленный процесс потери массы по экспоненциальной зависимости с коэффициентом $\alpha = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Соответствующий коэффициент, полученный из уравнения прямой линии при двойном логарифмировании кривой изменения массы, $b_1 = 0.069$. На второй стадии происходило кратковременное увеличение массы за счет сорбции воды из воздуха.

Для этих же фракций песчаника была проведена процедура насыщения водой в эксикаторе в течение трех суток. После этого измерялась потеря массы образцами на влагомере при 50 и 70°C.

Если исключить начальную фазу, когда влагомер выходит на заданный температурный режим, то кривую, описывающую потерю массы влагонасыщенного образца из скважины №2, можно описать одной зависимостью. При экспоненциальном представлении при 50°C получено значение $\alpha = 1.27 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Соответствующий коэффициент скорости десорбции $b_1 = 0.027$. При 70 и 90°C потеря влаги происходила в течение 1–2 мин, а затем наблюдается незначительный набор влаги на (0.01–0.02)%. При всех трех температурах максимальная потеря влаги достигала (0.6–0.61)%.

Выводы

Представленные в данной работе результаты исследования по десорбции влаго- и метанонасыщенных образцов сланца и песчаника позволяют сделать вывод о существенной зависимости времени выхода метана от увлажненности образцов пород.

Проницаемость вмещающих пород определяет газосодержание угольного пласта [4], способствуя выходу метана из угольного пласта за определенный отрезок времени. Метаноносность вмещающих пород зависит от пористости и содержания органического вещества. Открытые поры песчаников и сланцев обеспечивают выход метана при снятии пластового давления, что может проявляться в виде выбросов метана и породы. Общее содержание метана в

поровой структуре пород не превосходит 1–2 м³/т. Сланцы как породы, содержащие органическое вещество, имеют более высокую метаноемкость, достигающую 5 м³/т и более. При этом время выхода метана из сланцев увеличивается, что приводит к уменьшению вероятности внезапных выбросов из угольных слоев [4].

Результаты нашего исследования подтверждают эти выводы. Одновременные измерения выхода метана в лабораторной установке и с помощью влагомера позволили разделить процессы потери массы образцами за счет десорбции метана и воды, что дает возможность установить реальное метано- и влагосодержание образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А. Д., Сереброва Н.Н., Синолицкий В.В. Магнитный резонанс в горных породах и ископаемых углях под давлением // ФТВД, 1980. – Вып. 11. – С. 87–98.
2. Алексеев А.Д., Кириллов А.К., Брюханов А.М., Мнухин А.Д. Электромагнитное воздействие на угольный пласт для активации процесса дегазации // Физико-технические проблемы горного производства, 2006, вып. 9, ИФГП НАНУ, г. Донецк. – С. 5–19.
3. Василенко Т.А., Кириллов А.К., Шажко Я.В., Волошина Н.И. Скейлинговое представление процесса десорбции метана из природного сорбента // ФТВД, 2007, Т. 17.– N 4. – С. 91–99.
4. Рубан А.Д., Забурдяев Г.С., Забурдяев В.С. Геотехнологические проблемы разработки опасных по газу и пыли угольных пластов. Москва: Наука, 2007. – 279 с.