

УДК 622.411.33:552.574:533.583.2

В.А. Васильковский

СОРБЦИОННЫЙ ОБЪЁМ И ПУСТОТНОСТЬ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ

Институт физики горных процессов НАН Украины

Выполнена экспериментальная проверка возможностей гелиевой пикнометрии для определения степени заполнения гелием пустот в угле. Полученная информация использована для интерпретации особенностей внедрения инертных газов и метана в уголь. Обнаружено, что применение термина «закрытые поры» не всегда корректно, так как степень их «закрытости» зависит от геометрии пор и вида газа диффузанта: в последовательности газов He, Ne, Ar, CH₄ она максимальна для гелия и минимальна для метана. Величина сорбционного объёма в каменных углях, определяемая «по неону», не превышает 0,06 см³/г

Ключевые слова: внедрение, уголь, гелий, неон, аргон, метан, микропоры, закрытые поры

1. Введение

Метан в угле может находиться в трех фазовых состояниях: как свободный газ в порах и трещинах; в виде адсорбированных вблизи поверхностей угля молекул, а также абсорбированных молекул с образованием твердого раствора метана в угле.

Сорбция газа в сорбентах реализуется в виде областей избыточной концентрации сорбата, поэтому для характеристики её величины используют термин «сорбционный объём», допускающий двойную трактовку. Он может иметь смысл объёма области угольного вещества, в которой концентрируется основная масса газа, а также объёма, который занимала бы эта масса в нормальных условиях ($P_n = 103$ кПа, $T = 273$ К). Последняя интерпретация – суть газоносности угля. Далее под термином «сорбционный объём» будем подразумевать его первое значение – средний объём пустот, в которых образуется избыточная концентрация атомов сорбата.

Анализ публикаций, касающийся природы сорбционного объёма, показывает, что в этом вопросе мнения учёных разделились. Одни считают, что насыщенность угля газом обеспечивается развитой сетью микропор [1–3]. По их оценкам, суммарный геометрический объём микропор не превышает 0,06 см³/г, но обладает достаточной ёмкостью благодаря высокой плотности сорбированного газа (теория объёмного заполнения микропор [4]). Недостатком

такого представления являются трудности в объяснении низкого коэффициента диффузии метана в угле, – согласно измерениям [5] он может быть меньше, чем 10^{-12} – 10^{-13} м²/с, что более характерно для диффузии твёрдой.

Сторонники другой модели [6-8] считают, что сорбционный объём формируется системой закрытых пор в блоках угля – его мельчайших плотных образованиях. В нескольких публикациях отмечается, что объём закрытых пор в угле может превышать значение 0,2 см³/г, и почти вся газоносность угля связана с метаном, который находится в свободном состоянии [9].

Информацию о сорбционном объёме (объёме пустот) в углях получают в основном путём внедрения газов и жидкостей в структуру угольного вещества. Нельсон с сотрудниками [10] использовали для этого жидкости – бензол, тетралин и метанол. В другой работе [11] описаны опыты с погружением угля в среду, содержащую газы He, N₂, CH₄ или CO₂. Было обнаружено, что расход газа, связанный с заполнением пустот в угле, существенно зависит от вида газа и его «родственности» с углём (affinity coal structure). Несмотря на высокую проницаемость и малый размер атомов гелия, объём пустот «по гелию» оказался наименьшим. По мнению некоторых учёных, низкая пористость «по гелию» объясняется наличием в угле закрытых пор [12]. В этом случае предполагается, что гелий не проникает в закрытые поры, так как он «не взаимодействует» с веществом угля [9].

Авторы других публикаций [13-16] придерживаются иного мнения. Они считают, что гелий проникает во все поры (и микропоры) угля, и предлагают использовать этот газ в опытах для определения действительной плотности вещества угля.

Несмотря на высокую проницаемость и пренебрежимо малую сорбируемость атомов гелия, этот газ редко используют в опытах, когда нужно определить объём пустот или плотность пористых материалов. Причина этого состоит, видимо, в неопределённости относительно способности гелия быстро проникать в «закрытые» поры угля.

Краткий анализ публикаций по теме исследований обнаруживает, что предположение о наличии закрытых пор в угле основано лишь на общих представлениях о процессах углеобразования и метаногенерации. В литературе невозможно найти источник, в котором результаты экспериментальных исследований можно однозначно трактовать в пользу указанного предположения. Таким образом, существует явный дефицит информации, касающейся закрытой пористости природных углей, степени её «закрытости», а также информации о том, являются ли закрытые поры тем элементом угольного вещества, в котором концентрируется основная масса метана.

В данной работе предпринята попытка найти экспериментальные свидетельства наличия в углях закрытой пористости, а также определить, какой элемент структуры угля может отвечать за формирование сорбционного объёма. С этой целью проводились измерения плотности углей до и после

их измельчения, а также изучалась кинетика внедрения инертных газов и метана в структуру угля.

При постановке экспериментов и обсуждении их результатов исходными считались положения:

а) скорость внедрения газа в закрытые поры всегда меньше скорости заполнения открытых пор (и микропор);

б) измеряемая «по гелию» плотность каменного угля будет зависеть от степени его измельчения только в том случае, если выполняются по крайней мере одно из условий: 1) в угольном веществе имеются закрытые полые образования, в которые атомы гелия не проникают (за время проведения эксперимента); 2) закрытые поры вскрываются при измельчении угля, так как их максимальный размер сравним с размером гранул угля.

Планируя измерения, автор надеялся получить информацию за счёт использования устройств, позволяющих выполнять прецизионные измерения и регистрировать экспериментальные данные в режиме реального времени. В отличие от работы [17], ряд инертных газов дополнен неоном для того, чтобы получить сведения о кинетике внедрения газа, атомы которого (подобно гелию) слабо взаимодействуют с веществом угля, но достаточно сильно, чтобы это взаимодействие можно было обнаружить.

2. Влияние измельчения угля и уровня его метаморфизации на плотность угольного вещества

Образцы измельчённых и отсеянных на ситах углей, отобранных для измерений, прогревали в вакууме при $T = 80^\circ\text{C}$ в течение ~ 180 мин. На спектрометре ядерного магнитного резонанса (ЯМР) проводили контроль отсутствия влаги в угле. Перед экспериментом образец угля засыпали в металлическую капсулу, уплотняли и «промывали» несколько раз гелием с последующим вакуумированием, чтобы удалить из пор остатки влаги и сорбированных ранее молекул воздуха. После этого капсулу изолировали от остальных элементов установки с помощью зажимов. В качестве капсулы использовали трубку из нержавеющей стали длиной $L = 245$ мм и диаметром $\varnothing = 20$ мм.

Схема установки, на которой производили измерения, показана на рис. 1.

Измерение плотности угля «по гелию» производили способом, предложенным в работах [14,15]. Перед экспериментом предварительно вакуумированный измерительный сосуд известного объёма $V_{\text{и.с}}$ заполняли гелием, степень чистоты которого составляла 99,985%. Начальное давление гелия P_0 регистрировали электронным датчиком 6. После снятия зажима 2 газ, двигаясь из сосуда известного объёма, заполнял в капсуле пустоты между гранулами угля, а также его поры и трещины. В ходе такого нестационарного процесса уменьшение давления газа P в сосуде известного объёма ежесекундно регистрировали датчиком давления, и соответствующий сигнал по-

ступал в блок памяти компьютера. Чувствительность датчика с аналогово-цифровым преобразователем при ежесекундной регистрации составляла 2 Па.

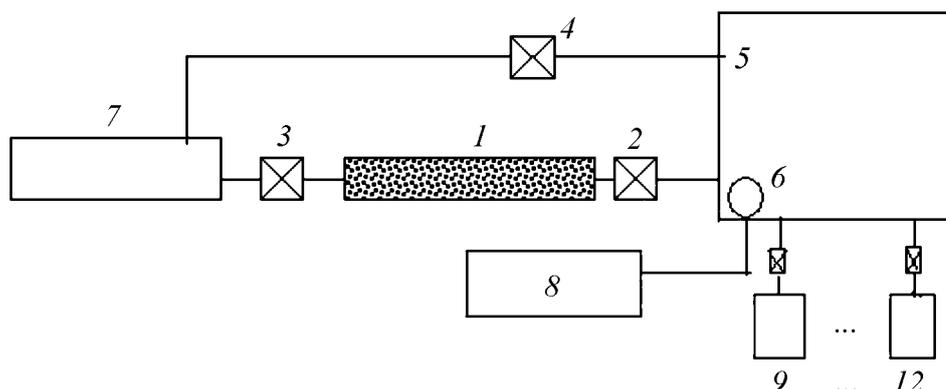


Рис. 1. Схема установки для изучения кинетики внедрения газов в структуру угля: 1 – капсула с углём; 2–4 – зажимы, позволяющие перекрывать и открывать движение газа между капсулой 1 и другими элементами установки; 5 – сосуд известного объёма $V_{и.с}$; 6 – датчик давления; 7 – вакуумный насос; 8 – компьютер; 9–12 – баллоны с гелием, неоном, аргоном и метаном. В экспериментах использовали 11 образцов углей, отобранных из чистых угольных пачек пластов шахт Донецкого бассейна

Измерения были повторены несколько раз с тем, чтобы выявить нестабильность и оценить реальную погрешность в определении давления P . После завершения измерений капсулу вскрывали, а уголь после его удаления из капсулы взвешивали на аналитических весах.

Величина и скорость изменения давления P зависят от температуры угля и газа, размера гранул угля, его проницаемости, плотности заполнения капсулы, величины объёма сосуда $V_{и.с}$ и свободного объёма $V_{св}$, образованного пространством между гранулами угля и объёмом его открытых пор $V_{о.п}$. Гелий благодаря высокой проницаемости способен сравнительно быстро проникать в открытые поры угля, что позволяет определять объём угольного вещества с закрытыми порами, а также его действительную плотность. (В литературе встречается термин «плотность реальная», когда речь идёт о плотности угольного вещества без закрытых пор).

Для определения действительной плотности угля в первой серии опытов измеряли массу m_y каждого образца и объём V_y твёрдой составляющей тела угля. Размер гранул угля во всех образцах был одинаков и составлял 0,2–0,25 мм. Давление гелия в сосуде известного объёма перед началом опытов устанавливали $P_0 = 99325 \pm 2$ Па, объём сосуда $V_{и.с} = 750$ см³.

На рис. 2 показано изменение давления в сосуде известного объёма при заполнении гелием пустой капсулы (P_0-P_1) и капсулы с углём (P_0-P_2). Заметно, что в обоих случаях характер изменения сравнительно прост: в течение нескольких секунд происходит уменьшение давления, которое завершается установлением равновесного давления.

Используя численные значения параметров m_y , P_0 , P_1 , P_2 и зольность углей A^d , для всех образцов рассчитали плотность сухой беззольной массы $\rho_{с.б.м}$ углей по формуле [18]:

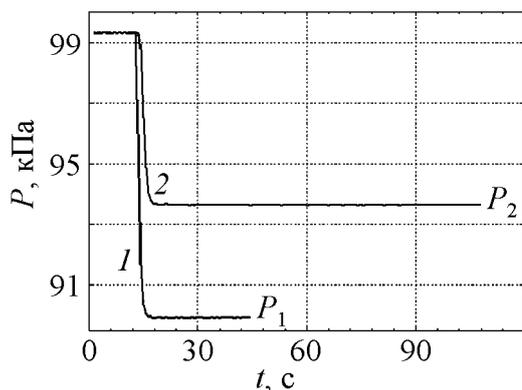


Рис. 2. Изменение давления в сосуде 5 известного объёма при заполнении гелием пустой капсулы (кривая 1) и капсулы с углём (кривая 2); P_1 и P_2 – величины соответствующих установившихся давлений

$$\rho_{с.б.м} = \left[m_y / V_{и.с} \left(\frac{P_0}{P_1} - \frac{P_0}{P_2} \right) \right] - (0,01A^d),$$

где A^d – зольность угля.

Отличительные характеристики исследуемых углей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Численные значения зольности A^d , содержания летучих веществ V^{daf} и результаты измерений плотности $\rho_{с.б.м}$ сухой беззольной массы углей

Параметр	Номер образца										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
A^d , %	9,7	9,4	13	12	13	7,5	10	6,8	5,5	9,5	8
V^{daf} , %	4	5	8	11	19	27	31	35	38	412	42
$\rho_{с.б.м}$	1,79	1,85	1,44	1,46	1,44	1,31	1,53	1,35	1,39	1,3	1,68

На рис. 3 показаны результаты измерений действительной плотности углей $\rho_{с.б.м}$, выполненные с помощью двух методик. На основе дискретных значений плотности получена интерполяционная кривая 1: $\rho_1 = 4,57 \cdot 10^{-4} (V^{daf})^2 - 0,0294 \cdot V^{daf} + 1,83$. Ниже (линией 2) показан график интерполяционной функции $\rho_2 = 5,77 \cdot 10^{-4} (V^{daf})^2 - 0,0326 \cdot V^{daf} + 1,72$ для значений действительной плотности, которые получены пикнометрическим методом с использованием смачивающей жидкости [18].

Как видно из рис. 3, жидкостная и гелиевая пикнометрия углей дают величины меньшие, чем плотность графита. Это обусловлено наличием в каменных углях углеводородной составляющей и низким уровнем упорядочения углеродных кристаллитов. Таким образом, измерения показывают, что использование гелия в измерениях даёт не только точные, но и наиболее высокие значения действительной плотности каменных углей. Логично пред-

положить, что высокая чувствительность пикнометрических измерений, основанных на использовании гелия, даёт шанс обнаружить закрытую пористость в каменных углях.

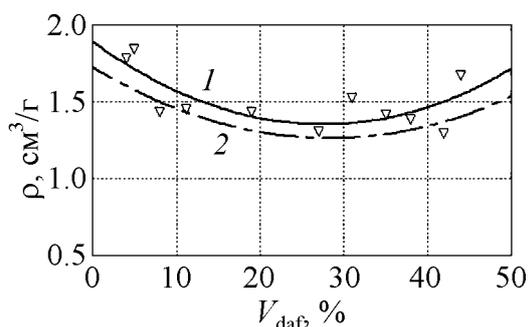


Рис. 3. Плотность $\rho_{с.б.м}$ углей различной стадии метаморфизма: ∇ – значения получены по данным о внедрении гелия в структуру угля. Линии 1 и 2 – интерполяционные кривые для результатов, полученных с использованием гелиевой пикнометрии (данная работа) и жидкостной пикнометрии [18] соответственно

С этой целью были проведены измерения действительной плотности образцов углей №4 и 8 до и после их измельчения. Размеры угольных гранул были следующими, мм:

образец №4: смесь (15–20) + (0,5–0,9); 0,20–0,25; 0,1–0,20; 0,001–0,05;

образец №8: 9–10; 2,0–2,5; 0,20–0,25; 0,001–1,0.

Все фракции были приготовлены из одного куска угля (отдельно для образцов №4 и 8) путём его последовательного измельчения: более мелкая фракция была получена из предыдущей более крупной. В табл. 2 приведены результаты измерений без поправки на зольность, которая отдельно для каждой фракции не определялась.

Таблица 2

Плотность угля в гранулах различного размера для образцов №4 и 8

Образец №4				
Фракция, мм	(15–20) + (0,5–0,9)	0,20–0,25	0,10–0,20	0,001–0,050
ρ , г/см ³	1,57 ± 0,015	1,58 ± 0,015	1,55 ± 0,015	1,58 ± 0,015
Образец №8				
Фракция, мм	9–10	2,0–2,5	0,20–0,25	0,001–0,20
ρ , г/см ³	1,41 ± 0,015	1,39 ± 0,015	1,42 ± 0,015	1,42 ± 0,015

Видно, что в пределах ошибки измерений плотность угольного вещества при измельчении не изменяется. Это указывает на то, что гелий, внедряясь в структуру каменного угля, в течение нескольких секунд заполняет все пустоты, размер которых сравним с размером наименьшей угольной частицы. К таким пустотам могут быть отнесены не только открытые поры и трещины угля, но и условно закрытые поры. Последние отделены от транспортных каналов (открытых пор) проницаемым для атомов гелия веществом угля. Степень указанной проницаемости должна обеспечивать характерное время заполнения пустот ~ 3–5 с.

Предположение о наличии в каменных углях пустот, недоступных даже для атомов гелия, может быть следствием автоматического переноса выво-

дов, основанных на сравнении плотности различных видов искусственного графита с его теоретической плотностью. Вакансии и несовершенства структуры кристаллитов угля также могут быть идентифицированы как его закрытая пористость. Масштаб таких структурных нарушений значительно меньше частиц угля, и поэтому измельчение не отражается на величине его плотности. Если продолжать сравнение, то необходимо учитывать, что уголь, в отличие от графита, имеет углеводородную составляющую, которая, как любой полимер, обладает более высокой проницаемостью для атомов гелия [19]. Поэтому измеряемая с помощью гелия плотность алифатической составляющей угля может не изменяться при измельчении.

В описанных опытах уголь измельчался от гранул в несколько миллиметров до микрочастиц ($\approx 0,001-0,05$ мм), что естественным образом ограничивает объём получаемой информации. Действительно, по итогам измерений плотности угольного вещества мы имеем право обсуждать возможность внедрения газов только в сравнительно крупные закрытые полости, поскольку описанная выше степень разрушения угля не может оказывать заметного влияния на пористость, обусловленную мелкими (1–100 нм) закрытыми порами.

Как отмечалось выше, изменения плотности угля в результате его измельчения не происходит. Это может быть в случае, если:

- а) гелий проникает в закрытые поры;
- б) закрытых пор нет;
- в) закрытые поры в углях имеют размеры $\ll 10^3$ нм.

В следующем разделе представлены результаты экспериментальных исследований, цель которых состоит в том, чтобы обнаружить закрытую пористость, оценить величину сорбционного объёма и определить характер пористости, с которым этот объём связан.

3. Особенности внедрения инертных газов в структуру угля. Сорбционные явления

В опытах использовались газы высокой чистоты: степень чистоты гелия 99,985%, неона, аргона и метана – 99,98%. Основной целью измерений было обнаружить отклонения в кинетике внедрения газов в уголь, которые можно связывать с диффузией газовых молекул в угольном веществе. В большой мере это относится к опытам с внедрением неона. Атомы этого газа, подобно гелию, слабо взаимодействуют с углем, но это взаимодействие, в отличие от гелия, уже достаточно сильно, чтобы можно было обнаружить диффузионное движение неона в веществе угля. Если окажется, что неон, заполняющий пустоты угля, имеет малую адсорбционную составляющую, то это значительно упростит обнаружение и оценку закрытой пористости угля. Для лучшего понимания особенностей кинетики внедрения газов в угольное вещество вначале была проведена серия опытов, в которых капсула содержала не уголь, а речной песок.

На рис. 4 показаны экспериментальные кривые, которые иллюстрируют кинетику внедрения гелия в капсулу с каменным углем, а также некоторых газов – в капсулу с насыпным речным песком. Гранулы угля и песчинки были отсеяны на ситах и имели близкий размер – 0,2–0,25 мм.

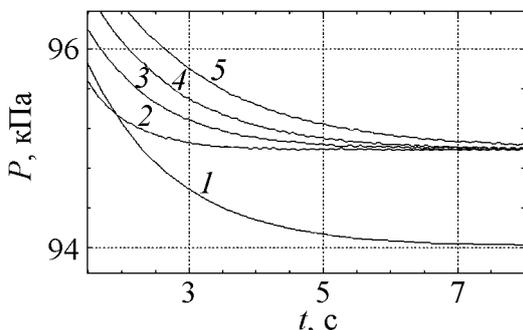


Рис. 4. Характер изменения давления в сосуде 5 в заключительной стадии заполнения капсулы с углём (кривая 1) и песком (кривые 2-5) газами: 1, 3 – гелием; 2 – метаном; 4 – аргоном; 5 – неоном

Видно, что при заполнении песчаной среды в заключительной стадии нестационарного фильтрационного процесса устанавливается одинаковое для всех газов равновесное давление. Это указывает на отсутствие адсорбции газов на поверхности песка. Сравнение хода кривых 2–5 обнаруживает, что время τ заполнения свободного объёма коррелирует с вязкостью внедряемых газов: $\tau_{CH_4} < \tau_{He} < \tau_{Ar} < \tau_{Ne}$ ($\eta_{He} = 1.94 \text{ н}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}$, $\eta_{CH_4} = 1.08 \text{ н}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}$, $\eta_{Ar} = 2.29 \text{ н}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}$ и $\eta_{Ne} = 3,3 \text{ н}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}$ [20]).

Из сравнения кривых 1 и 3 видно, что гелий внедряется в капсулу с песком быстрее, чем с углём. По-видимому, это связано с различной проницаемостью и пористостью сред, заполняющих капсулу. В случае угля газ заполняет не только пространство между гранулами, но и его мельчайшие поры, проницаемость которых мала.

Чтобы далее был понятен принцип анализа экспериментальных данных, предварительно на качественном уровне представим, как может выглядеть изменение давления в сосуде $V_{и.с}$ при внедрении в уголь гелия и неона.

Вариант 1. Заполнение закрытых пор угля гелием и неоном происходит в результате их твёрдотельной диффузии. Опыты с внедрением гелия показывают, что равновесное давление в системе «сосуд–капсула с углём» устанавливается в течение 2–5 с. Можно предположить, что из-за большего размера атомов неона и большей энергии активации диффузионный поток неона через вещество угля в закрытые поры будет менее интенсивным, чем гелия. Предполагаемый характер изменения давления в сосуде показан на рис. 5,а.

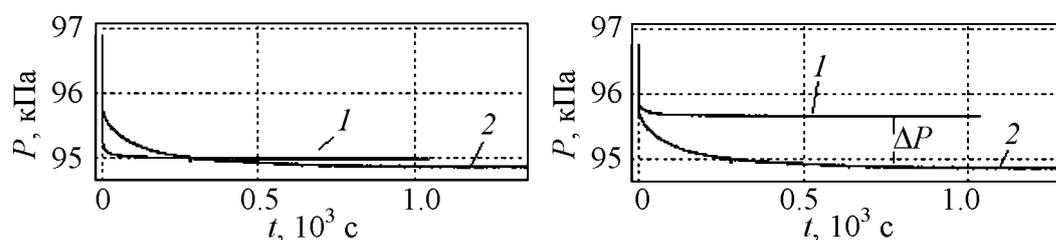


Рис. 5. Предполагаемый характер изменения давления в сосуде $V_{и.с}$ при заполнении гелием (кривая 1) и неоном (кривая 2) пустот в капсуле и гранулах угля: *а* – при твёрдотельной диффузии гелия и неона в закрытые поры; *б* – при двумерной (фольмеровской) диффузии атомов неона в закрытые поры угля

Вариант 2. Гелий не проникает в закрытые поры, а неон проникает. Такой вариант может быть реализован в случае фольмеровской диффузии. Движение в фольмеровских порах (1–10 нм) происходит только при условии, что на поверхности пор есть адсорбция газовых молекул. Их перемещение в виде «перескоков» от одного центра сорбции к другому образует диффузионное течение молекул вдоль поверхности пор.

Адсорбция гелия на каменных углях настолько мала, что до сих пор сведения о ней в литературе отсутствуют. По этой причине движение гелия в виде фольмеровской диффузии в порах малого сечения не зарегистрировано.

Согласно данным работы [21] поляризуемость неона больше, чем гелия, поэтому и теплота адсорбции неона на углях должна быть также выше. Можно ожидать, что атомы неона, в отличие от атомов гелия, будут диффундировать в фольмеровских порах и заполнять закрытые пустоты угля. Характер изменения давления в измерительном сосуде $V_{и.с}$ показан на рис. 5,б. Оба варианта основаны на предположении, что скорость внедрения неона в закрытые поры значительно меньше, чем скорость заполнения трещин и открытых пор угля. Это обстоятельство, как видно из рис. 5, позволяет оценить объём закрытых пустот $V_{з.п}$ в углях.

По данным, представленным на рис. 6, можно судить о реальной кинетике внедрения газов в структуру угля (образец №4). Капсула содержала уголь в виде смеси фракций 15–20 и 0,5–0,9 мм, чтобы значительная дисперсия размера гранул обеспечивала большее заполнение капсулы. Использовался измерительный сосуд объёмом $V_{и.с} = 750 \text{ см}^3$, в котором исходное давление газов всегда было одинаковым: $P_0 = 99325 \pm 10 \text{ Па}$. Масса угля составляла 68 г.

С правой стороны рисунка для наглядности приведена шкала, с помощью которой по численному значению давления в сосуде $V_{и.с}$ можно судить об объёме газа, поступившего в капсулу с углём к моменту времени t . Более того, зная наперёд (или предполагая), каков может быть объём закрытых полостей в угле, легко оценить ожидаемый интервал ΔP «медленного» изменения давления при диффузионном движении газа в веществе угля.

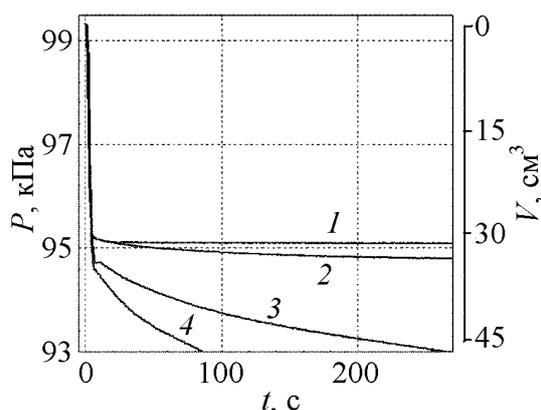


Рис. 6. Изменение давления в сосуде известного объёма при заполнении свободного объёма капсулы с углем газами: 1 – гелием, 2 – неоном, 3 – аргоном, 4 – метаном (интервал полного внедрения гелия и неона в структуру угля)

Анализ кинетики расхода газа на заполнение образца угля позволяет различить две фазы внедрения: 1) кратковременную, но интенсивную; 2) продолжительную при относительно слабом расходе газа. В первой фазе, когда происходит заполнение пустот между гранулами угля, в открытых порах и трещинах, можно обнаружить признаки адсорбции аргона и метана на открытых поверхностях гранул и пор [22].

На рис. 6 видно, что в первой фазе внедрения в капсулу и уголь расход гелия и неона практически одинаков, т.е. эти газы заполняют одинаковый объём легкодоступных (для этих газов) пустот в виде крупных пор и трещин угля. Видно также, что адсорбция неона на угле никак себя не проявляет. Для того чтобы обнаружить адсорбцию, изучали и сравнивали расход неона и гелия при заполнении образцов угля, имеющих во много раз большую внешнюю поверхность. Для этого использовали уголь более мелких фракций. Результаты измерений показаны на рис. 7. (Заполнение газом капсулы с уплотнённой угольной пылью (0,001–0,05 мм) происходит медленнее, чем в случае крупных фракций, из-за низкой проницаемости насыпной угольной массы).

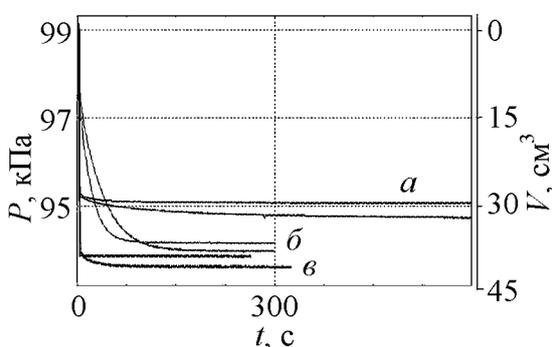


Рис. 7. Изменение давления в сосуде в процессе внедрения гелия и неона в уголь различной массы и фракции: *a* – 68 г, смесь гранул (15–20) и (0,5–0,9) мм; *b* – 60 г, 0,001–0,05 мм и *v* – 56 г, 0,2–0,25 мм. В каждой паре верхняя кривая описывает внедрение гелия, нижняя – неона

Видно, что, несмотря на 1000-кратное увеличение площади поверхности гранул (за счёт их измельчения), величина суммарной адсорбции неона на угле остаётся всё ещё ниже порога чувствительности измерительной установки. Обнаружено также свойство каменного угля – объём неона в «закрытых» полостях в пересчёте на единицу массы не зависит от фракции угля.

Это даёт основание считать, что геометрический размер пустот во много раз меньше микронных частиц, поэтому такие пустоты не вскрываются при измельчении угля.

На рис. 6 и 7 видно, что при внедрении гелия в уголь в системе сосудов « V_1 –капсула с углём» быстро устанавливается давление, близкое к равновесному. В этом случае коэффициент массопереноса гелия в веществе угля должен быть не менее 10^{-5} м²/с, что трудно связывать с твёрдотельной диффузией в закрытые поры.

Другой вариант, когда гелий не проникает в очень узкие поры (не «работает» механизм фольмеровской диффузии), также возможен. Вероятность того, что атомы гелия, длина свободного пробега которых при нормальных условиях ~ 180 нм, быстро «найдут», проникнут и заполнят весь объём пор сечением в несколько нанометров, очень мала. В этом отношении заполнение микропор атомами неона более вероятно, так как, судя по более высокой температуре кипения жидкого неона, его теплота адсорбции больше, за счёт чего становится возможным поверхностное диффузионное течение в порах малого (1–10 нм) сечения. Действительно, наблюдаемое экспериментально отличие кинетики внедрения неона от кинетики гелия имеет такие же особенности, какие предполагались вариантом 2. В случае неона видны признаки замедленного движения, связанные с диффузией неона в наиболее труднодоступные «закрытые» полости (или микропоры).

На основе полученных экспериментальных данных оценим объём $V_{з.п}$ «закрытых» пор. Для этого составим два уравнения материального баланса в системе газ–сообщающиеся сосуды:

– первое для промежуточной фазы внедрения газа – заполнения неонам свободного объёма $V_{св}$ капсулы, открытых пор и трещин угля:

$$P_0 V_{и.с} = P_1 (V_{и.с} + V_{св}), \quad (1)$$

где P_1 – давление в измерительном сосуде после заполнения неонам свободного объёма $V_{св}$;

– второе для всего процесса внедрения, который завершается заполнением всех пустот в угле (и объёма $V_{з.п}$) и установлением равновесного давления P_2 :

$$P_0 V_{и.с} = P_2 (V_{и.с} + V_{св} + V_{з.п}). \quad (2)$$

Решение этих уравнений относительно $V_{з.п}$ приводит к выражению

$$V_{з.п} = P_0 V_{и.с} \left(\frac{P_1 - P_2}{P_1 P_2} \right). \quad (3)$$

Для расчёта объёма $V_{з.п}$ используем величины: $V_{и.с} = 750$ см³, $P_0 = 99325$ Па, $P_1 = 93720$ Па и $P_2 = 93500$ Па. Подставляя эти значения в (3), находим, что

$V_{з.п} = 1,87 \text{ см}^3$. Так как масса угля в капсуле составляет 56 г, то удельный объём закрытых пор равен $0,033 \text{ см}^3/\text{г}$.

Подобные измерения были выполнены для образцов №2 и 8. Результаты измерений представлены на рис. 8. Согласно этим измерениям удельный объём неона, который расходуется на заполнение труднодоступных полостей в указанных углях, составил для образцов №2 и 8 соответственно $0,055 \pm 0,005$ и $0,017 \pm 0,005 \text{ см}^3/\text{г}$. Примечательно, что численные значения объёмов микропор коррелируют с величинами метаноёмкости углей [18].

Сведения о характере изменения давления неона в зависимости от времени позволяют оценить величину эффективного коэффициента диффузии в заключительной фазе внедрения в уголь. Была выполнена компьютерная оптимизация параметров интерполяционной функции вида $P(t) = P_2 + \Delta P \exp(-t/\tau)$,

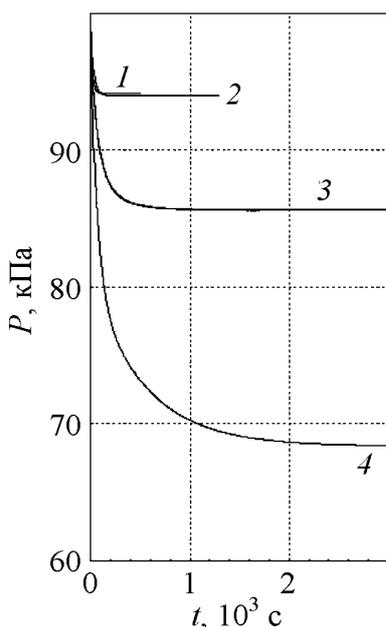


Рис. 9. Изменение давления в сосуде $V_{и.с}$ известного объёма во время внедрения в уголь газов: 1 – гелия, 2 – неона, 3 – аргона, 4 – метана. Температура угля и газа 22°C , фракция угля в образце (0,001–0,05 мм), масса 60 г

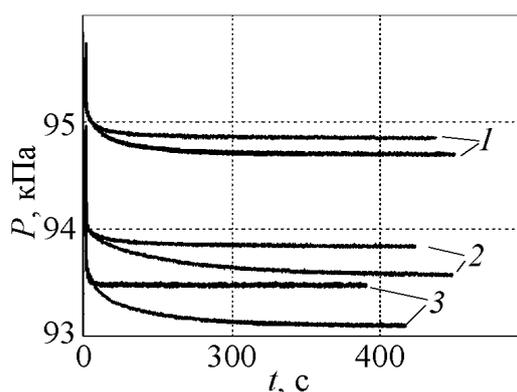


Рис. 8. Изменение давления в сосуде при внедрении гелия и неона в уголь, представленный образцами: №8 – линия 1, №4 – линии 2 и №2 – линии 3

в которой P_2 – равновесное давление в сосуде V_1 после внедрения неона; $\Delta P = P_1 - P_2$ – изменение давления в сосуде за время диффузии неона в тело угля, а $\tau = r^2 / D$ – характерное время нестационарного процесса, которое выражено через средний радиус гранул угля и коэффициент диффузии D . Для угля фракции 0,2–0,25 мм найдено, что минимальное отклонение от экспериментальной кривой $P(t)$ достигается при $P_2 = 93,5 \text{ кПа}$, $\Delta P = 0,20 \text{ кПа}$, а $\tau = 58 \text{ с}$. Используя известные значения величин, получим: $D = (0,125)^2 10^{-6} \text{ м}^2 / 60 \text{ с} \approx 2,6 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Это диапазон величин коэффициентов фольмеровской диффузии [12,23,24].

Сведения о том, какой вид диффузии ответствен за внедрение молекул газа в «закрытые» поры, можно извлечь, если сравнивать значения газоносности угля при сорбции раз-

личных газов. Были проведены исследования, в которых изучался полный цикл внедрения в уголь всех упомянутых газов в структуру угля. Для разумного ограничения продолжительности опытов использовалась самая мелкая фракция угля – 0,001–0,05 мм. Характер кинетики внедрения газов, а также соответствующие равновесные давления показаны на рис. 9. Видно, что в последовательности гелий–неон–аргон–метан газоносность угля возрастает. Эти результаты объясняются в рамках представлений о динамическом характере адсорбции [25].

В соответствии с этими представлениями количество a адсорбированного на поверхности угля газа зависит от теплоты адсорбции $E_{\text{адс}}$: $a \sim \exp(E_{\text{адс}}/RT)$. Коэффициент фольмеровской диффузии также зависит от теплоты адсорбции:

$$D_{\text{ф}} \sim \exp[(E_{\text{адс}} - \varepsilon)/RT],$$

где ε – энергия активации. Чем выше $E_{\text{адс}}$, тем больше газа должно сорбироваться углём и тем выше должна быть интенсивность диффузионного внедрения газа. Результаты, представленные на рис. 9, показывают, что наибольшая газоносность угля достигается в том случае, когда внедряется и сорбируется метан.

Сравнительный анализ кинетики внедрения гелия, неона, аргона и метана в вещество угля обнаруживает закономерность: чем сильнее взаимодействие молекул газа с углем (больше сорбция), тем интенсивнее и нагляднее диффузионный процесс. В случае, если сорбция газа (гелия) очень мала, то и диффузионный поток не заметен – в полном соответствии с особенностями «течения» газовых молекул при фольмеровской диффузии.

4. Выводы

Анализ экспериментальных результатов позволяет сделать следующие выводы:

1. Внедрение газов в структуру каменных углей происходит за счёт фильтрационного и диффузионного механизмов движения, при котором заполняются поры различной проницаемости.

2. Кинетику заключительной фазы внедрения гелия, неона, аргона и метана в вещество угля можно объяснить в рамках модели, в которой основным механизмом заполнения микропор угля является фольмеровская диффузия. В этом случае гелий не проникает в микропоры угля, в то время как неон, обладая большей поляризуемостью и (судя по критической температуре) имея большую теплоту адсорбции на угле, проникает в микропоры за счёт диффузионного течения вдоль поверхности пор.

3. Сравнительный анализ кинетики внедрения гелия, аргона и метана в вещество угля обнаруживает закономерность: чем сильнее взаимодействие молекул газа с углём, тем интенсивнее диффузионный процесс.

4. Различная интенсивность диффузии для He, Ne, Ar, CH₄ указывает на то, что закрытость «закрытых» пор относительна и зависит не только от их сечения, но и от вида газа диффузанта; для гелия и неона почти все микропоры в угле труднодоступны из-за слабого взаимодействия с веществом угля. Если нет адсорбции газа на угле, то поверхностная диффузия молекул газа в микропоры отсутствует.

5. Получены экспериментальные доказательства того, что:

а) геометрический размер отдельно взятых «закрытых» пустот во много раз меньше микронных частиц угля;

б) объём пустот в каменных углях, заполняемых неоном путём фольмеровской диффузии, не превышает 0,06 см³/г.

Автор выражает благодарность проф. Э.П. Фельдману и проф. В.М. Юрченко за интерес к работе в ходе её выполнения и высказанные замечания.

1. Коган Г.Л. Движение метана в ископаемых углях / Г.Л. Коган, В.Г. Крупеня // В кн.: Физико-химия газодинамических явлений в шахтах. – М.: Наука, 1972. – С. 84–94.
2. Петросян А.Э. Выделение метана в угольных шахтах / А.Э. Петросян. – М.: Наука, 1975. – 188 с.
3. Зверев И.В. Микроструктурные особенности угольного вещества выбросоопасных пластов / И.В. Зверев, М.О Долгова // Сб. Разработка и обогащение полезных ископаемых/ИПКОН АН СССР. – М., 1981. – С. 72–84.
4. Дубинин М. М. Современное состояние теории объемного заполнения микропористых адсорбентов при адсорбции газов и паров на углеродных адсорбентах / М. М. Дубинин // ЖФХ. – 1965. – Т. XXXIX. – № 6. – С. 1305–1317.
5. Васильковский В.А. Метод определения фильтрационной и диффузионной составляющих характерного времени десорбции метана из каменного угля / В.А. Васильковский // Вісті Донецького гірничого інституту. – 2008. – № 1. – С.101–108.
6. Алексеев А.Д. Закрытые поры ископаемых углей / А.Д.Алексеев, В.В. Синолицкий, Т.А. Василенко, Н.Н. Сереброва [и др.] // ФТПРПИ. – 1992. – №2. – С. 99–106.
7. Алексеев А.Д. Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана из угольного пласта / А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, К.В. Гуменник, Н.А. Калугина, Э.П. Фельдман // Журнал технической физики. – 2007. – № 4. – С. 65–74.
8. Алексеев А.Д. Кинетика и механизмы десорбции метана из угля / А.Д. Алексеев, В.А. Васильковский, Н.А. Калугина // Физико-технические проблемы горного производства: сб. науч. тр. – Донецк: ИФГП НАНУ, 2005. – №.8. – С.9–21.
9. Алексеев А.Д. Радиофизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.У. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова. – М.: Недра, 1992. – 183 с.
10. Nelson R.J. Measurements of swelling of coals in organic liquids: a new approach / R.J. Nelson, O.P. Mahajan, P.L. Walker // Fuel. – 1980. – V.59. – P. 831–837.
11. Rodrigues C.F. The measurement of coal porosity with different gases / C.F. Rodrigues, M.J. Lemos de Sousa // International Journal of Coal Geology. – 2002. – 48. – P. 245–251.
12. Малышев Ю.Н. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Ю.Н. Малышев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни. – М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. – 519 с.

13. *Кривицкая Р.М.* Методические указания по определению сорбционной газоемкости углей Донецкого бассейна при давлении 100 ат с учётом содержания высших углеводородов и влажности / Р.М. Кривицкая, Т.В. Струковская, Т.Г. Латышева. – Макеевка-Донбасс: Изд. МакНИИ, 1972. – 21 с.
14. *Павельев В.Т.* Определение истинного удельного веса ископаемых углей / В.Т. Павельев // Изв. АН СССР. Отд. техн. наук. – 1942. – №5, – С. 6.
15. *Премыслер Ю.С.* Прибор для определения истинного веса горных пород / Ю.С. Премыслер // Заводская лаборатория. – 1952. – №4. – С. 43–51.
16. *Gan H.* Nature of porosity in American coals / Gan H., Nandi S.P., Walker P.L. // Fuel. – 1972. – V. 51, – P. 272–277.
17. *Васильковский В.А.* Количество метана на поверхности угля / В.А. Васильковский // Горноспасательное дело: сб. науч. тр. / НИИГД. – Донецк, 2011. – С. 45–52.
18. *Каталог* коллекторских свойств каменных углей и антрацитов Донецкого и Львовско-Волынского бассейнов. – Макеевка-Донбасс: Изд-во. МакНИИ, 1985. – 48 с.
19. *Чалых А.Е.* Диффузия в полимерных системах / А. Е. Чалых. – М.: Химия, 1987. – 312 с.
20. *Таблицы* физических величин / Справочник под ред. акад. И.К. Кикоина. – М.: Атомиздат, 1976. – С. 67–75.
21. *Верещагин А.Н.* Поляризуемость молекул / А.Н. Верещагин. – М.: Наука, 1980. – 177 с.
22. *Васильковский В.А.* Кинетика внедрения инертных газов и метана в структуру угля / В.А. Васильковский // Фізико-технічні проблеми горного виробництва: сб. науч. тр. / ИФГП НАНУ. – Донецк, 2011. – №14. – С.7–19.
23. *Жуховицкий А.А.* Поглощение газа из тока воздуха слоем зернистого материала / А.А. Жуховицкий, Я.Л. Забежинский, акад. А.Н. Тихонов // Журнал физической химии. – 1945. – Т. XIX. – Вып. 6. – С. 97–111.
24. *Минеев С.П.* Коэффициенты фольмеровской диффузии метана в угольном пласте / С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов, О.В. Витушко // Геотехническая механика: Межвед. сб. науч. тр. – Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2010. – Вып. 87. – С. 157–162.
25. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей / Я.И. Френкель. –Л.: Наука, 1975.– 591 с.

Васильковский В.О.

СОРБЦІЙНИЙ ОБ'ЄМ І ПОРОЖНИСТІСТЬ КАМ'ЯНОГО ВУГІЛЛЯ

Виконано експериментальну перевірку можливостей гелієвої пікнометрії для визначення міри заповнення гелієм порожнеч у вугіллі. Отриману інформацію використано для інтерпретації особливостей проникнення інертних газів і метану у вугілля. Виявлено, що застосування терміну «закриті пори» не завжди коректно, оскільки міра їхньої «закритості» залежить від геометрії пір і газу дифузанта: у послідовності газів He, Ne, Ar, CH₄ вона є максимальною для гелію і мінімальною для метану. Величина сорбційного об'єму в кам'яному вугіллі, яка визначалася «за неоном», не перевищує 0,06 см³/г.

Ключові слова: вугілля, гелій, неон, аргон, метан, мікропори, закриті пори

Vasilkovskiy V.A.

SORPTION OF GASES AND EMPTINESS OF FOSSIL COALS

Experimental verification of possibilities of helium piknometrii is executed for the viznachennya measure of filling of emptinesses helium in coal. This information is used for interpretation of features of penetration of rare gases and methane in coal. Found that the use of the term «closed pores» is not always correct, as the extent of their «closeness» is dependent on the pore geometry and type of gas: in the sequence of gases, Ne, Ar, and CH₄ she is maximum helium and minimal for methane.

Keywords: coal, helium, neon, argon, methane, micropores, closed pores