

Раздел 1. Физика угля и горных пород

УДК 622.02:536.244

<https://doi.org/10.37101/ftpgp22.01.001>

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ ДЕСОРБЦИИ МЕТАНА ИЗ УГЛЯ В
НАКОПИТЕЛЬНЫЙ СОСУД

В.А. Васильковский^{1*}

¹Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины,
г. Днепр, Украина

*Ответственный автор: e-mail: lod.vasykivskyi@ukr.net

FEATURES OF THE KINETICS OF METHANE DESORPTION FROM
COAL TO A STORAGE VESSEL

V.A. Vasykivskyi^{1*}

¹Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of
Ukraine, Dnipro, Ukraine

*Corresponding author: e-mail: lod.vasykivskyi@ukr.net

ABSTRACT

Purpose. To study experimentally the effect of the volume of the reservoir on the accumulation of methane, the methane system parameters in the angle and the time of desorption recording on the kinetics of the movement of methane into the reservoir.

Methods. The volumetric method was used to study the process of methane desorption from coal. A new method for analyzing experimental results was used, based on the idea of changing the characteristic relaxation time of desorption during methane emission.

Results. The kinetics of methane desorption into reservoirs of various volumes was determined. Based on the results obtained, the effect of volume on the degree of coal degassing during desorption was revealed. A new method was developed to determine the residual gas content in coal, which is based on the idea of material balance. It was found that the dependence of the characteristic parameter on the desorption time depends on the duration of the desorption process recording. It was experimentally established that for the same duration of desorption recording, the characteristic time of methane transport from coal does not depend on the volume of the reservoir. It was found that the sensitivity of the residual gas content to the volume of the reservoir decreases with increasing volume. This is due to an increase in the solubility of the gas in coal as the pressure in the reservoir decreases. Information was obtained on the nature of the correlation between the desorption rate and the gas content of coal.

Originality. A discussion of the experimental results showed that for the same duration of recording desorption, the parameter “characteristic desorption time” does not depend on the volume of the reservoir. An increase in the gas pressure in the reservoir during desorption affects the degree of invariance of the characteristic desorption time. It is shown that a change in the invariance of characteristic desorption time can be expected with a change in the diffusion activation energy. To identify it, information is needed on the progress of methane emission over the entire desorption time interval.

Practical implications. The results of the study can be useful in diagnosing the gas content of coal seams in mine conditions and open up prospects for predicting gas-dynamic phenomena.

Keywords: volumetric method, methane desorption, characteristic desorption time, sorption processes, gas content, diffusion, desorption kinetics, residual gas content, methane solubility in coal, activation energy

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования, связанные с определением изотерм сорбции (десорбции) газов или изучением кинетики сорбционных процессов, имеют обширную библиографию [1–11]. Для таких исследований используют различные модификации объёмного метода, основным элементом которого является герметичный сосуд известного объёма. Точность метода определяется точностью измерения объема сосуда, его термостатирования и измерения давления газа, собранного в сосуде. Метод даёт возможность исключить влияние влажности воздуха и позволяет проводить измерения процесса десорбции длительное время. В то же время использование объёмного метода предполагает знание информации о влиянии величины объёма накопительного сосуда (НС) на результаты измерений. Из общих соображений, а также основ физики сорбционных процессов следует, что выход газа в НС большего объёма будет более полным, чем в сосуд малого объёма. Более конкретная информация, в частности, о том, влияют ли объём НС, параметры газ угольной системы или продолжительность регистрации десорбции на результаты измерений, может быть получена опытным путём.

В опытах по десорбции в накопительный сосуд основные параметры кинетики эмиссии газа из угля, которые интересуют исследователя, есть: объём газа в НС – $Q_{\text{НС}}(t)$, интенсивность десорбции газа $dQ_{\text{НС}}(t)/dt$ и характерное время $\tau^{\text{дес}}(t)$ релаксации процесса десорбции. Неоднородная структура и широкий диапазон пор в углях являются причиной, по которой ход десорбции из угля нельзя описать одной экспоненциальной функцией. Поэтому для удовлетворительного описания опытных данных для объема газа в НС будем использовать представление в виде суперпозиции двух экспоненциальных функций:

$$Q_{\text{НС}}(t) = a(1 - \exp(-t/\tau_1)) + b(1 - \exp(-t/\tau_2)). \quad (1)$$

В указанном приближении параметры τ_1 и τ_2 представляют собой усреднённые (по диапазону времени регистрации десорбции) значения характерных времен истечения «быстрого» и «медленного» метана, a и b – его объёмы в угле [12]. Очевидно, что максимальный объём метана в угле (перед десорбцией) равен $a+b$.

Экспериментальные данные о ходе заполнения накопительного сосуда газом используют для определения характерного времени $\tau^{dec}(t)$ процесса десорбции метана из угля:

$$\tau^{dec}(t) = Q_{yz}(t) / (dQ_{nc}(t)/dt), \quad (2)$$

где $Q_{yr}(t) = (a + b - Q_{nc}(t))$ – объём метана в угле в момент времени t . Параметр $\tau^{dec}(t)$ – это время истечения всего метана, который в данный момент времени t содержится в угле, в предположении, что поток десорбируемого газа останется таким же, как и в момент времени t , а другие источники (или поглотители) газа отсутствуют.

Выбор характерного времени $\tau^{dec}(t)$ для анализа кинетики десорбции обусловлен тремя причинами. Первая, – это высокая чувствительность характерного времени к размеру гранул угля. Вторая, – обусловлена тем, что величина $\tau^{dec}(t)$ не зависит от массы угля и количества гранул в образцах и третья – это удобство компьютерного расчета параметра $\tau^{dec}(t)$, т.е. интерполяционной функции, описывающей ход изменения дискретных экспериментальных данных.

Из теории диффузионного процесса следует [13], что характерное диффузионное время $\tau = R^2/D_{эфф}$ зависит не только от длины пути диффузии молекул, но и (через коэффициент эффективной диффузии $D_{эфф}$) от энергии активации диффузии E . Согласно нашим исследованиям параметр τ зависит как от влажности угля, так и от уровня определенного вида напряжений разрушающих угольный пласт. В работах [14, 15] было доказано, что эта чувствительность связана с изменением энергии активации десорбции метана из угля. Однако, чтобы подтвердить замеченную корреляцию необходимо экспериментально оценить влияние на кинетику десорбции таких факторов как объём НС, давление и объём метана в угле, а также продолжительность регистрации десорбции. Заметим, что ответы на эти вопросы не является очевидными, поскольку десорбция газа из угля реализуется в виде суперпозиции диффузионно-фильтрационного течения газа. Трансформация механизма истечения газа из угля в ходе десорбции, приводит к тому, что только через определенное время – после установления баланса диффузионного и фильтрационного потоков [16], можно ожидать инвариантности характерного времени десорбции относительно величины объёма НС, продолжительности измерения или газоносности угля.

2. ЦЕЛЬ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментально изучить влияние объёма накопительного сосуда, параметров метановой системы в угле и продолжительности регистрации десорбции на кинетику истечения метана в накопительный сосуд.

3. МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Основные детали измерительной установки и методика проведения опытов приведены в упомянутой выше литературе [7]. Для первой части исследований уголь марки «Г» дробили, отсеивали на ситах до гранул размером 0,2–0,25 мм, высушивали и формировали две навески массой 20 г. Затем его ссыпали в контейнеры высокого давления и насыщали метаном, сжатым при 1,25 МПа в течение 14 суток. Для второй части исследований уголь марки «Ж» из штыба угольного пласта также отсеивали на ситах для выделения гранул размером 0,2–0,315 мм. Формировали десять навесок массой 20 г, которые ссыпали в контейнеры и насыщали метаном, сжатым при различных давлениях – от 0,3 до 5,0 МПа. Перед регистрацией десорбции производили сброс сжатого газа из свободного объёма контейнеров в атмосферу. После этой операции, занимающей не более 5-ти секунд, контейнер соединяли с накопительным сосудом. Накопительные сосуды и контейнеры с углём были термоизолированы, благодаря чему дрейф температуры не превышал 1°C за 300 мин. В ходе десорбции изменение давления газа $P_{нс}$ в сосуде V ежесекундно регистрируется датчиком давления, и соответствующий сигнал поступает в блок памяти компьютера. Диапазон измерений избыточного давления датчиком ограничен величиной 40 кПа. Чувствительность датчиков с аналогово-цифровым преобразователем – менее 1 Па. Экспериментальные данные об изменении давления $P_{нс}$ газа в НС использовали для компьютерной оптимизации параметров интерполяционной функции, имеющей наименьшее среднеквадратичное отклонение от экспериментальных точек.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

4.1. Влияние объёма накопительного сосуда на параметры десорбции метана из угля

Десорбция метана из сухого угля пласта h_{10}^8 марки «Г» производилась в накопительные сосуды (НС) объёмом – $1040 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ и $9915 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. На рисунке 1 показано изменение давления в НС в ходе десорбции метана в сосуды объёмом $9915 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ и $1040 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Результаты оптимизации параметров интерполяционной функции (1) следующие:

– при десорбции в НС объёмом 9915 см^3 – $a=873 \text{ Па}$, $\tau_1=323 \text{ с}$, $c=1843 \text{ Па}$, $\tau_2=3094 \text{ с}$;

– максимальное давление в сосуде после завершения десорбции $(a+c)=2716 \text{ Па}$.

– при десорбции в НС объемом 1040 см³ – $a=6797$ Па, $\tau_1=236$ с, $c=14400$ Па, $\tau_2=3145$ с.

– максимальное давление в сосуде после завершения десорбции $(a+c)=21197$ Па.

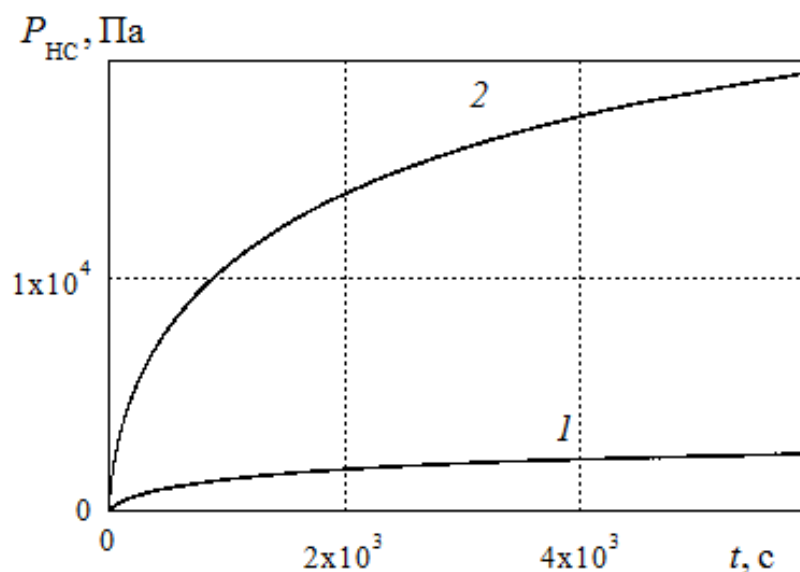


Рисунок 1. Иллюстрация изменения давления $P_{НС}$ в накопительных сосудах объемом 9915 см³ – (кривая 1) и 1040 см³ – (кривая 2) при десорбции метана из образца угля пласта марки «Т»

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Численные данные опытов были использованы для определения и сравнения объемов Q десорбированного метана, который аккумулируется в большом и малом сосудах. Из рисунка 2 хорошо видно, что, если газ эмитирует в больший сосуд, происходит более полная дегазация угля. Информация, полученная в этих опытах, может быть использована для оценки газоносности угля при низких давлениях метана или остаточной газоносности после дегазации в НС.

Составим уравнения материального баланса применительно к истечению метана в большой и малый НС:

$$P_1 \cdot V_1 / P_{норм} + P_1 \cdot \alpha = P_2 \cdot V_2 / P_{норм} + P_2. \quad (3)$$

Здесь P_1 и P_2 – давление метана в сосудах $V_1=9915$ см³ и $V_2=1040$ см³ после завершения десорбции, α – коэффициент пропорциональности [см³Па⁻¹] между давлением метана и его объемом в угле, который отражает растворимость метана в угле при низких давлениях.

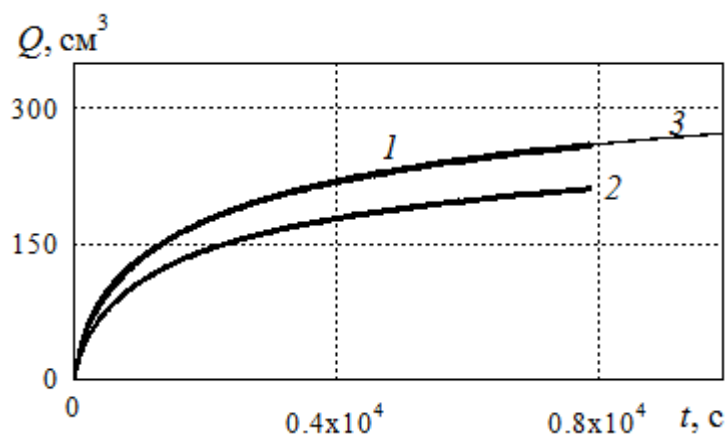


Рисунок 2. Влияние величины объёма накопительного сосуда на степень дегазации угля. Кривая 1 – десорбция в сосуд объёмом 9915 cm^3 , кривая 2 – десорбция в сосуд объёмом 1040 cm^3 , кривая 3 получена умножением амплитуды кривой 2 на коэффициент – 1,23

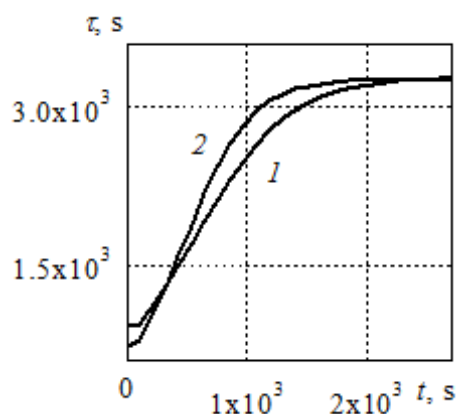


Рисунок 3. Изменение характерного времени десорбции метана в накопительные сосуды объёмом: 9915 cm^3 – кривая 1 и 1040 cm^3 – кривая 2

Используя экспериментальные значения величин $P_1=2716$ Па и $P_2=21197$ Па, решение представленного выше уравнения относительно параметра α даёт значение $2,64 \cdot 10^{-3}$ $\text{cm}^3/\text{Па}$. При переходе к удельному объёму метана получаем $K=\alpha/m=0,00264/20=1,32 \cdot 10^{-4}$ $\text{cm}^3 \text{Па}^{-1} \text{г}^{-1}$. Этот параметр позволяет оценить остаточную газоносность ($Q_{ост}$) угля после его дегазации в меньший сосуд (1040 cm^3) – $K \cdot 21197=2,9$ $\text{cm}^3/\text{г}$ и в сосуд объёмом 9915 cm^3 – $0,36$ $\text{cm}^3/\text{г}$. Поскольку начальная газоносность угля, как легко подсчитать, составляла 13,8 $\text{cm}^3/\text{г}$, то $Q_{ост}$ составляет $\approx 21\%$ и $\approx 2,5\%$, соответственно. Более детальный анализ результатов измерений обнаруживает снижение чувствительности величины $Q_{ост}$ к объёму НС. Это можно объяснить увеличе-

нием параметра растворимости метана в угле при понижении давления в НС.

Как следует из результатов оптимизации интерполяционных функций кривых 1 и 2, параметры τ_1 и τ_2 для них близки по величине. Это свидетельствует о том, что характерное время выхода метана из угля не зависит от объёма накопительного сосуда. От объёма НС зависит только амплитуда кривых десорбции и, соответственно, степень дегазации угля. Отмеченные особенности хорошо видны на рисунке 2 по виду графиков экспериментальных кривых 1 и 2, которые отличаются друг от друга только амплитудой.

Из рисунка 3 видно, что, величина характерного времени десорбции зависит от продолжительности регистрации десорбции, а именно: это время растёт по мере выхода метана из пор угля. Как показывает опыт, кинетика выделения газа из угля при десорбции имеет широкий диапазон временных констант (характерных времён) – от нескольких минут до суток в зависимости от стадии десорбции, уровня метаморфизации, температуры и других факторов, в частности, от энергетики диффузионного процесса в угольном веществе. Поэтому, если возникает необходимость диагностировать систему уголь-метан по параметру τ^{dec} , то в каждом опыте следует выдерживать одинаковую продолжительность регистрации процесса.

Зависимость характерного времени десорбции и эффективного коэффициента диффузии $D_{эфф}$ от длины диффузионного пути или энергии активации ε диффузионного процесса следует из теории диффузии в твердых телах [12]:

$$\tau^{dec}(t) = R^2/D_{эфф}(t), \quad (4)$$

$$D_{эфф}(t) = D_0 \exp(-\varepsilon/k_B T), \quad (5)$$

где параметры D_0 , k_B и T в уравнении Аррениуса – соответственно предэкспоненциальный множитель, постоянная Больцмана и абсолютная температура; R – радиус гранулы твердого вещества угля.

Экспериментальные данные о величине или характере изменения характерного времени десорбции используют для оценок величины эффективного коэффициента диффузии и выявления причин этих изменений. Изменение величины τ^{dec} в процессе десорбции отражает изменение энергетики взаимодействия метана с углём – от слабого взаимодействия в широких порах к более сильному в микропорах и в порах молекулярного размера. В то же время, инвариантность параметра τ^{dec} по отношению к объёму НС является следствием постоянства параметров системы уголь – метан.

5.1. Оценка влияния величины газоносности угля на характерное время десорбции

Во второй части работы опыты проводили на базе образцов угля пласта h_6^1 (марка «Ж») с внутренней влажностью 1,7%. Для измерений использовали НС объёмом $527 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Наиболее эффективный путь решения задачи представляет собой создание десорбционного паспорта (ДС) пласта. Де-

сорбционный паспорт (ДП) угольного пласта — это экспериментально установленная информация (в цифровом или графическом виде) о корреляции между интенсивностью эмиссии метана из угля, пластовым давлением метана и его содержанием в угле. Для его составления выполняли лабораторные измерения параметров кинетики десорбции метана из угля и количества метана в угле.

Десорбционный паспорт состоит из двух фрагментов. Первый — устанавливает зависимость интенсивности десорбции метана от величины равновесного давления газа при насыщении угля. В этом случае производится десорбция метана из угля в накопительный сосуд, в котором на отрезке времени Δt , например, 5–30 мин, регистрируется прирост давления — ΔP^{dec} . Величина прироста давления ΔP^{dec} в накопительном сосуде за фиксированный интервал времени пропорциональна средней величине потока десорбируемого метана — $dQ_{nc}(t)/dt$.

На базе полученной информации выявляется зависимость ΔP^{dec} от $P_{нас}$. Набор цифровых значений функции $\Delta P^{dec} = f(P_{нас})$ составляет содержание первого фрагмента ДП. Искусственно введённая задержка начала регистрации (здесь на 5 минут) принципиально важна, так как в случае шахтных или лабораторных измерений первые минуты обычно теряются на подготовительные операции. Таким образом, измеряя в последующем величину ΔP^{dec} всегда можно определить давление метана, которым был насыщен уголь.

Второй фрагмент ДП устанавливает зависимость количества метана в угле от величины давления насыщения $P_{нас}$. Совокупность двух фрагментов показана в графическом виде на рисунке 4.

Представление двух фрагментов ДП на одном рисунке имеет свои преимущества, поскольку позволяет легко выявить, что интенсивность эмиссии (ΔP^{dec} за отрезок времени 5–30 мин) пропорциональна не давлению насыщения $P_{нас}$, а объёму Q метана (его концентрации) в угле (кривая 2 на рисунке 4). Линейная зависимость интенсивности эмиссии газа от градиента его концентрации в угле указывает, во-первых, на диффузионный характер транспорта метана, и, во-вторых, — на инвариантность параметра $\tau^{dec}(t)$ к изменению газонасыщенности угля. Влияние уровня исходного давления $P_{нас}$ на интенсивность десорбции $\Delta P^{dec}/\Delta t$ проявляется косвенным путём — через объём метана в угле. Таким образом, измеряя изменение ΔP^{dec} при экспрессной диагностике угольного пласта, мы можем судить о таком же изменении объёма метана в угле.

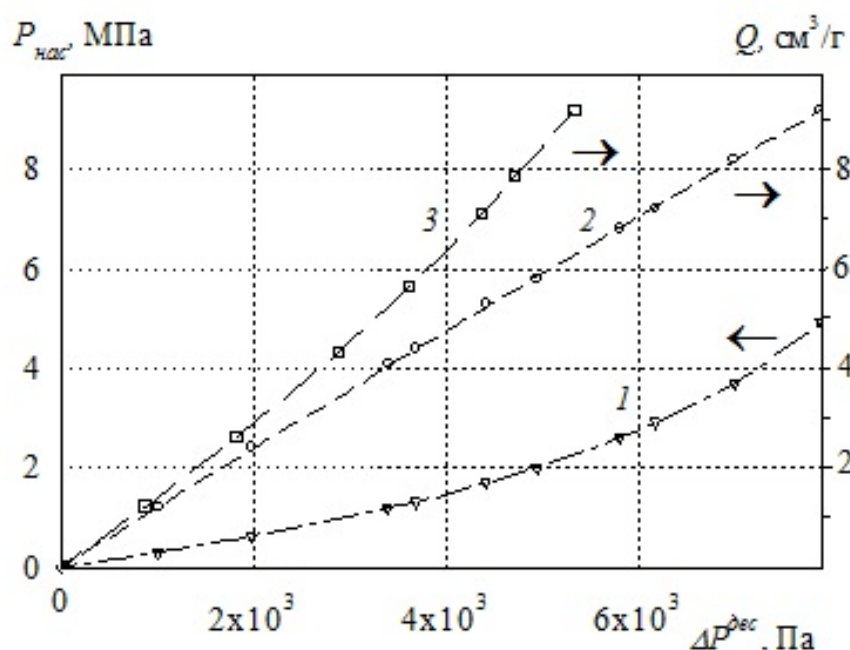


Рисунок 4. Графический вид десорбционного паспорта угольного пласта, отражающий характер корреляции между величинами ΔP^{dec} , $P_{нас}$ и Q : кривая 1 – ΔP^{dec} (интервал 5 – 30 мин) и $P_{нас}$; кривая 2 – ΔP^{dec} (интервал 5 – 30 мин) и Q ; кривая 3 – ΔP^{dec} (интервал 20 – 45 мин) и Q

Отдельного анализа требует изучение корреляции между величинами Q и ΔP^{dec} для интервала 20–45 минут – кривая 3. В этом случае прямой пропорции между Q и ΔP^{dec} мы не наблюдаем. Это связано с влиянием на интенсивность десорбции большего давления метана в НС, чем на раннем участке десорбции. Интенсивность газовыделения становится меньше, поэтому кривая 3 имеет тенденцию к нелинейному росту. Следовательно, при диагностике угольного пласта по параметру Q измерение величины ΔP^{dec} желательно проводить на более раннем этапе десорбции.

6. ВЫВОДЫ

1. При одинаковой продолжительности регистрации десорбции газа в накопительные сосуды параметр «характерное время десорбции» инвариантен по отношению к объёму сосуда.

2. Накопление газа в НС при десорбции влияет на степень инвариантности параметра τ^{dec} .

3. Изменение инвариантности τ^{dec} возможно также при изменении энергии активации диффузии. Для её идентификации необходима информация о ходе эмиссии метана во всём временном интервале десорбции.

4. На основе исследования особенностей кинетики десорбции в накопительные сосуды различного объёма разработан новый метод определения остаточной газоносности углей.

7. БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает признательность доктору физико-математических наук Л.И. Стефановичу за интерес к работе и полезные замечания.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Erundavo, J. Rezaee, Reza. (2019). Volumetric Measurements of Methane-Coal Adsorption and Desorption Isotherms-Effects of Equations of State and Implication for Initial Gas Reserves. *Energies*. 12(10), 1–13. DOI:10.3390/en12102022
2. Czerw, K. A., Cwik, P., Baran, K., Zarebska. (2016). Kinetics of methane and carbon dioxide sorption and sorption-induced expansion of coal – kinetic equations assessment. DOI:10.1051/e3scjnf/20161000012
3. Ekundayo, J., Rezaee, R. (2019). Effect of Equation of States on High-Pressure Volumetric Measurements of Methane–Coal Sorption Isotherms – Part 1: Volumes of Free Space and Methane desorption Isotherms. *Energy Fuels*, (33), 1029–1036. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04016>
4. Battistutta, E., van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K.-H. (2010). Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *Int. Journal of Coal Geology*. 84, (1), P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002>
5. Тайлаков О.В., Кормин А.Н., Тайлаков В.О. (2014). Определение остаточной газоносности угольных пластов на основе макрокинетических десорбционных процессов фильтрации и диффузии метана для оценки эффективности дегазации. *Наука и техника в газовой промышленности*. (1), 10–13.
6. Feng, Y.Y., Yang, W., Chu, W. (2016). Coalbed methane adsorption and desorption characteristics related to coal particle size. *Chin. Phys. B*, (25), 068102. DOI:10.1088/1674-1056/25/6/068102
7. Васильковский В.А. (2011). Количество метана на поверхности угля. *Горно-спасательное дело*, (48), 45–52.
8. Kim, H.J., Shi, Y., He, J., Lee, H.H., Lee, C.H. (2011). Adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions. *Chem. Eng. J.*, 171, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.035>
9. Zou, J., Rezaee, R., Liu, K. (2017). Effect of Temperature on Methane Adsorption in Shale Gas Reservoirs. *Energy Fuels*, (31), 12081–12092. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02639>
10. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Denoyel, R. (2016). Surface excess amounts in high-pressure gas adsorption: Issues and benefits. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 496, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.045>
11. Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S., Krooss, B.M. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from the Netherlands. *Energy Fuels* 2012, 26, 4995–5004. <https://doi.org/10.1021/ef300405g>
12. Васильковский, В.А. & Ульянова, Е.В. (2006). Некоторые аспекты интерпретации кинетики десорбции метана из каменного угля. *Физико-технические проблемы горного производства*, (9), 56–61.

13. Gorban, A.N., Sargsyan, H.P. & Wahab, H.A. (2011). Quasichemical Models of Multicomponent Nonlinear Diffusion. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, (5), 184–262.
14. Васильковский, В.А. (2019). Изменение сорбционных свойств углей разрушенных под воздействием сдвиговых напряжений *Физико-технические проблемы горного производства*, (19), 19–32.
15. Алексеев, А.Д., Ульянова, Е.В., Васильковский, В.А. [и др.]. (2010). Особенности структуры угля выбросоопасных зон. *Горный информационно-аналитический бюллетень*, (8), 164–179.
16. Алексеев А.Д., Васильковский В.А., Шажко Я.В. (2007). О распределении метана в каменном угле. *Физико-технические проблемы горного производства*, (10), 29–38.

REFERENCES

1. Erundavo, J. Rezaee, Reza. (2019). Volumetric Measurements of Methane-Coal Adsorption and Desorption Isotherms-Effects of Equations of State and Implication for Initial Gas Reserves. *Energies*. 12(10), 1–13. DOI:10.3390/en12102022
2. Czerw, K. A., Cwik, P., Baran, K., Zarebska. (2016). Kinetics of methane and carbon dioxide sorption and sorption-induced expansion of coal – kinetic equations assessment. DOI:10.1051/e3scjnf/20161000012
3. Ekundayo, J., Rezaee, R. (2019). Effect of Equation of States on High-Pressure Volumetric Measurements of Methane-Coal Sorption Isotherms – Part 1: Volumes of Free Space and Methane desorption Isotherms. *Energy Fuels*, (33), 1029–1036. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.8b04016>
4. Battistutta, E., van Hemert, P., Lutynski, M., Bruining, H., Wolf, K-H. (2010). Swelling and sorption experiments on methane, nitrogen and carbon dioxide on dry Selar Cornish coal. *Int. Journal of Coal Geology*. 84, (1), P. 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2010.08.002>
5. Taylakov O.V., Kormin A.N., Taylakov V.O. (2014). Opredeleniye ostatochnoy gazonosnosti ugol'nykh plastov na osnove makrokineticheskikh desorbtsionnykh protsessov fil'tratsii i diffuzii metana dlya otsenki effektivnosti degazatsii. *Nauka i tekhnika v gazovoy promyshlennosti*. (1), 10–13.
6. Feng, Y.Y., Yang, W., Chu, W. (2016). Coalbed methane adsorption and desorption characteristics related to coal particle size. *Chin. Phys. B*, (25), 068102. DOI: 10.1088/1674-1056/25/6/068102
7. Vasil'kovskiy V.A. (2011). Kolichestvo metana na poverkhnosti uglja. *Gornospasatel'noye delo*, (48), 45–52.
8. Kim, H.J., Shi, Y., He, J., Lee, H.H., Lee, C.H. (2011). Adsorption characteristics of CO₂ and CH₄ on dry and wet coal from subcritical to supercritical conditions. *Chem. Eng. J.*, 171, 45–53. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.03.035>
9. Zou, J., Rezaee, R., Liu, K. (2017). Effect of Temperature on Methane Adsorption in Shale Gas Reservoirs. *Energy Fuels*, (31), 12081–12092. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02639>
10. Rouquerol, J., Rouquerol, F., Llewellyn, P., Denoyel, R. (2016). Surface excess amounts in high-pressure gas adsorption: Issues and benefits. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.*, 496, 3–12. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.045>
11. Gasparik, M., Ghanizadeh, A., Bertier, P., Gensterblum, Y., Bouw, S., Krooss, B.M. High-Pressure Methane Sorption Isotherms of Black Shales from the Netherlands. *Energy Fuels* 2012, 26, 4995–5004. <https://doi.org/10.1021/ef300405g>

12. Vasil'kovskiy, V.A. & Ul'yanova, Ye.V. (2006). Nekotoryye aspekty interpretatsii kinetiki desorbtsii metana iz kamennogo uгля. Fiziko-tekhnicheskiye problemy gornogo proizvodstva, (9), 56–61.

13. Gorban, A.N., Sargsyan, H.P. & Wahab, H.A. (2011). Quasichemical Models of Multicomponent Nonlinear Diffusion. *Mathematical Modelling of Natural Phenomena*, (5), 184–262.

14. Vasil'kovskiy, V.A. (2019). Izmeneniye sorbtsionnykh svoystv uгля razrushennykh pod vozdeystviyem sdvigovykh napryazheniy Fiziko-tekhnicheskiye problemy gornogo proizvodstva, (19), 19–32.

15. Alekseyev, A.D., Ul'yanova, Ye.V., Vasil'kovskiy, V.A. [i dr.]. (2010). Osobnosti struktury uгля vybrosoopasnykh zon. Gornyye informatsionno-analiticheskiye byulleten', (8), 164–179.

16. Alekseyev A.D., Vasil'kovskiy V.A., Shazhko Ya.V. (2007). O raspredelenii metana v kamennom ugle. Fiziko-tekhnicheskiye problemy gornogo proizvodstva, (10), 29–38.

ABSTRACT (IN UKRAINIAN)

Мета. Експериментально вивчити вплив об'єму накопичувальної ємності, параметрів метанової системи у вугіллі і тривалості реєстрації десорбції на кінетику заповнення накопичувальної ємності.

Методика. Для вивчення процесу десорбції метану з вугілля застосований об'ємний метод. Використано новий метод аналізу експериментальних результатів заснований на уявленні про зміну характерного часу релаксації десорбції при емісії метану.

Результати. Визначено параметри кінетики десорбції метану в накопичувальні ємності різного об'єму. На основі отриманих результатів виявлено вплив об'єму ємності на ступінь дегазації вугілля при десорбції. Розроблено новий метод визначення залишкової газонасиченості вугілля, який заснований на уявленні про матеріальний баланс стосовно заповнення метаном накопичувальних ємностей. Виявлена залежність параметра «характерний час десорбції» від тривалості реєстрації процесу десорбції. Експериментально виявлено, що при однаковій тривалості реєстрації десорбції характерний час виходу метану з вугілля не залежить від об'єму накопичувальної ємності. Виявлено, що чутливість залишкової газонасиченості до величини накопичувальної ємності знижується, в міру зростання об'єму. Це пов'язано зі збільшенням розчинності газу в вугіллі при зменшенні тиску в накопичувальній судині. Отримано інформацію про характер кореляції між інтенсивністю десорбції і газонасиченістю вугілля.

Наукова новизна. Обговорення експериментальних результатів показало, що при однаковій тривалості реєстрації десорбції газу в накопичувальні ємності різного об'єму параметр «характерний час десорбції» інваріантний до об'єму ємності. Зростання тиску газу в накопичувальній ємності при десорбції впливає на ступінь інваріантності характерного часу десорбції. Показано, що зміни інваріантності характерного часу десорбції слід очікувати при зміні енергії активації дифузії. Для її ідентифікації необхідна інформація про хід емісії метану в усьому часовому інтервалі десорбції.

Практична значимість. Результати досліджень можуть бути корисні при діагностиці газоносності вугільних пластів в шахтних умовах і відкривають перспективу прогнозу газодинамічних явищ.

Ключові слова: об'ємний метод, десорбція метану, характерний час десорбції, сорбційні процеси, газоносність, дифузія, кінетика десорбції, залишкова газоносність, розчинність метану в вугіллі, енергія активації

ABSTRACT (IN RUSSIAN)

Цель. Экспериментально изучить влияние объёма накопительного сосуда, параметров метановой системы в угле и продолжительности регистрации десорбции на кинетику истечения метана в накопительный сосуд.

Методика. Для изучения процесса десорбции метана из угля применен объёмный метод. Использован новый метод анализа экспериментальных результатов основанный на представлении о изменении характерного времени релаксации десорбции при эмиссии метана.

Результаты. Определены параметры кинетики десорбции метана в накопительные сосуды различного объёма. На основе полученных результатов выявлено влияние объёма сосудов на степень дегазации угля при десорбции. Разработан новый метод определения остаточной газоносности угля, который основан на представлении о материальном балансе применительно к истечению метана в большой и малый накопительный сосуд. Обнаружена зависимость параметра «характерное время десорбции» от продолжительности регистрации процесса десорбции. Экспериментально выявлено, что при одинаковой продолжительности регистрации десорбции характерное время выхода метана из угля не зависит от объёма накопительного сосуда. Обнаружено, что чувствительность остаточной газоносности к объёму накопительного сосуда снижается по мере роста объёма. Это связано с увеличением растворимости газа в угле по мере уменьшения давления в накопительном сосуде. Получена информация о характере корреляции между интенсивностью десорбции и газоносностью угля.

Научная новизна. Обсуждение экспериментальных результатов показало, что при одинаковой продолжительности регистрации десорбции газа в накопительные сосуды параметр «характерное время десорбции» инвариантен к объёму сосуда. Рост давления газа в накопительном сосуде при десорбции влияет на степень инвариантности характерного времени десорбции. Показано, что изменение инвариантности характерного времени десорбции следует ожидать при изменении энергии активации диффузии. Для её идентификации необходима информация о ходе эмиссии метана во всём временном интервале десорбции.

Практическая значимость. Результаты исследования могут быть полезны при диагностике газоносности угольных пластов в шахтных условиях и открывают перспективу прогноза газодинамических явлений.

Ключевые слова: объёмный метод, десорбция метана, характерное время десорбции, сорбционные процессы, газоносность, диффузия, кинетика десорбции, остаточная газоносность, растворимость метана в угле, энергия активации

ABOUT AUTHORS

Vasykivskiy Vsevolod, Doctor of Technical Science, Department Head, Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine, 2A Simferopolskaya Street, Dnipro, Ukraine, 49600. E-mail: lod.vasykivskiy@ukr.net