

ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ РАСТВОРОВ ПАВ В  
УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ

д. ф.-м. н. Фельдман Э. П., к. т. н. Пяталенко Е. И.,  
инж. Маевский О. В., инж. Шевченко Л. В. (Отделение физико-  
технических горных проблем ДонФТИ НАНУ)

Распространение жидкости в трещиновато-пористом газонаполненном веществе, каковым является угольный пласт - сложный и неоднородный процесс. Путь жидкости состоит из ее перемещения либо по трещинам эндогенного и техногенного происхождения (особенно в зоне влияния горных выработок), либо по капиллярным и микротрещинам (включая тупиковые участки). Учет особенностей фильтрационного течения с помощью интегральных параметров был сделан А. Дарси [1]. Он ввел понятие коэффициента фильтрации, который определяется как скорость фильтрации жидкости при единичном градиенте напора. Такой интегральный показатель характеризует сопротивление пористой среды при любых путях движения в ней жидкости или газа (с учетом агрегатного состояния флюида). Пуазейль [1], рассматривая течение жидкости в капиллярах, пришел к выводу, что при небольших скоростях и диаметре капилляра много меньшем его длины, массовая скорость течения жидкости в нем прямо пропорциональна градиенту напора.

Однако часто в реальных условиях закон Дарси нарушается. Причины нарушения при малых скоростях фильтрации сводятся к следующему:

1. Вода обладает структурной прочностью, которую необходимо разрушать, что приводит к возникновению начального градиента течения.

2. Под влиянием поверхностных поровых каналов вода структурируется во всем объеме порового пространства равномерно. Для приведения такой жидкости в движение требуется преодолеть начальное сопротивление.

3. Вследствие наличия в жидкости взвешенных и коллоидных частиц, а не только за счет влияния контакта с поверхностью пор, жидкость ведет себя как упруго-пластичная среда.

4. Реологические свойства будут проявляться только у той жидкости, которая заключена в очень узких каналах, т.к. в больших порах она будет подчиняться ньютоновскому закону вязкого течения. Поэтому для всей массы в целом начальный градиент напора близок к нулю, а для узких каналов он существует.

Нарушение закона Дарси возникает из-за увеличения площади сечения фильтрационного потока вследствие охвата процессом фильтрации узких поровых каналов с увеличением градиентов дав-

ления. Структурирование жидкости поверхностью скелета породы происходит не равномерно, а с убыванием по мере удаления от границ фаз в глубь жидкости.

В связи с этим разрушение структуры жидкости с ростом скорости фильтрационного потока должно происходить от оси поровых каналов к его стенкам, в результате чего с повышением градиента напора до некоторого предела должна нарастать проницаемость пород за счет вовлечения в поток связанной жидкости.

В работе [2] показано, что если порода сравнительно однородна, то зависимость коэффициента фильтрации от градиента напора монотонна. Это объясняется тем, что с увеличением скорости течения поровой жидкости более мелкие частицы угля и породы уносятся потоком и, застревая в сужениях поровых каналов, снижают пропускную способность образцов. Такое явление характерно практически для всех экспериментов в сравнительно слабо проницаемых породах.

Нами была сделана попытка оценки взаимодействия жидкости (вода, ПАВ) с дисперсной средой и влияние этого взаимодействия на характер увлажнения угля.

Ламинарное течение жидкости в пористой среде сопряжено с проявлением различных видов энергии: гравитационной (определяемой градиентом напора), энергией взаимодействия молекул жидкости между собой (вязкость жидкости) и энергией взаимодействия между молекулами жидкости и твердой поверхностью, ограничивающей жидкостный поток. Так как энергия межфазного взаимодействия определяется только свойствами контактирующих фаз, то сопротивление течению при стремлении скорости потока к нулю является величиной, определяемой и отличной от нуля.

При увлажнении угольного пласта, когда в трещине площадь контакта водного раствора ПАВ с твердой фазой незначительна, проявление энергии взаимодействия жидкость - твердое тело очень мало, тогда как в фильтрационных потоках с высокоразвитой поверхностью раздела эффект взаимодействия фаз ощутим и при медленных течениях играет определяющую роль в сопротивлении потоку. Независимость такого сопротивления от скорости движения жидкости обуславливает диссипацию гравитационной энергии. Это позволяет говорить о том, что влияние возбуждения водонасыщенного пласта не может распространяться неограниченно.

По второму правилу Л. Полинга структура, образованная ионами, должна быть электронейтральна, т.е. каждому отрицательному заряду должен соответствовать положительный. Главной чертой внутреннего энергетического поля твердого тела является его стабильность (в отличие от газа или жидкости), определяющаяся взаимодействием его компонентов. Естественно, что на поверхности твердого тела составляющие его компоненты компенсируют только половину своих энергетических возможностей, взаимодействуя

лишь внутри тела. Внутренние же (по отношению к поверхностным) компоненты также лишь частично компенсируют избыток энергии за счет соседей, т.к. из-за близости к поверхности возникает анизотропия поля. Поэтому поверхностная энергия твердого тела должна учитывать и их влияние.

Насыщение угля водными растворами происходит путем заполнения фильтрационного и сорбционного объемов порового пространства. Причем в первом случае уравнение течения жидкости подчиняется законам гидравлики, т. е. без изменения свойств и состояния самой жидкости. Движение жидкости в сорбционном объеме сопровождается ее структурированием, проявляющимся в аномальном изменении ее вязкости и происходит по диффузионному механизму. Соотношение сорбционного и фильтрационного объемов первых пространств составляет, примерно, 1:1, однако в отдельных случаях может достигать и 10:1 [3]. В абсолютных величинах поровой объем угля составляет порядка 0,04 см<sup>3</sup> (грамм сухой беззольной массы и колеблется от 0,001 до 0,06 см<sup>3</sup>) г.о.б.м. для отдельных пластов Донбасса.

Диффузионный механизм течения жидкости определяется эффективным коэффициентом диффузии (ДК) для пористых тел, имеющих глобулярную структуру, определяется выражением:

$$D^* = \frac{D \varepsilon^2}{[1 + 0,274(1 - \varepsilon)]^2 (1 + 2,4 \tau_k)} \quad (1)$$

где  $D$  - коэффициент свободной диффузии, т.е. без учета структурирования жидкости в микрокапиллярах;

$r$  - гидродинамический радиус молекулы диффундирующего вещества;

$\varepsilon$  - пористость исследуемого материала;

$\eta, \eta_0$  - вязкость раствора в объеме и соответственно в микрокапиллярах радиуса  $r_k$ .

Основным изменяющимся параметром в уравнении является соотношение  $\eta/\eta_0$ , значение которого в зависимости от радиуса капилляров приведено на рис. 1. Вязкость растворов определялась путем измерения количества жидкости продиффундировавшего через мембрану из селикогеля с заданными радиусами капилляров. Из полученных данных следует, что изменение вязкости раствора не зависит от вида вещества, его природы и размера молекул, а определяется только радиусом капилляров.

Изменение вязкости, т. е. уменьшение подвижности молекул воды, можно контролировать методом ЯМР (4) выделяя узкую линию в его спектре. Изменение ширины узкой линии характеризует подвижность молекул - увеличение ширины узкой линии воды соответствует повышению ее вязкости рис. 2., что позволяет расширить

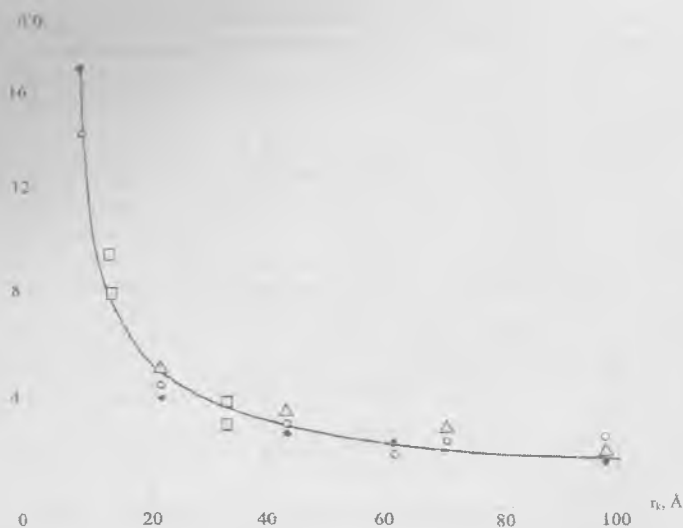


Рис. 1. Зависимость относительной вязкости  $\eta/\eta_0$  водных растворов от радиуса капилляров силикагеля  $r_k$  при  $20^\circ\text{C}$ , по данным скорости диффузии  $J_3$  (●);  $\text{CH}_3\text{OH}$  (○);  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$  (Δ) и данным по кинетике пропитки (□)

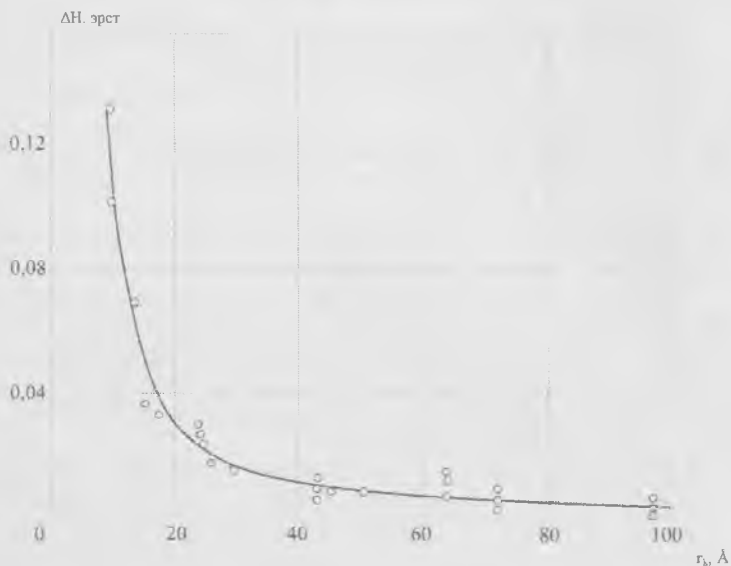


Рис. 2. Зависимость ширины линий  $\Delta H$  в спектрах ЯМР воды в силикагелях от радиуса их капилляров  $r_k$

информативность метода ЯМР при определении свойств и состояния угля в части оценки его коллекторских свойств.

Обработка приведенных выше данных позволила получить зависимость ширины узкой линии спектра ЯМР воды от ее вязкости:

$$\gamma/\rho_c = 67,424 \Delta H + 1,99 (r = 0,943) \quad (2)$$

Таким образом полученный результат позволяет по ширине линии спектра ЯМР воды определять ее относительную вязкость, а, следовательно, представить эффективный коэффициент диффузии в виде:

$$D^* = \frac{D_0 67,424 \Delta H + 1,99}{[1 + 0,274(2)]^2 (1 + 2,4)} \quad (3)$$

Из полученного соотношения следует: ширины узкой линии в спектре ЯМР угля прямопропорциональна коэффициенту эффективной диффузии и при ширине линии меньшей или равной 0.01 эрстед движение водных растворов происходит по преобладающему фильтрационному объему порового пространства.

Молекулы жидкости контактирующей с твердой поверхностью в силу своей подвижности заполняют энергетические минимумы поля поверхностной энергии (потенциальные ямы), образуя определенную структуру. С удалением от границы раздела фаз энергия поверхностных сил убывает, а молекулы жидкости оказываются распределенными по энергии связи.

Измерения краевых углов натекания  $Q_H$  и оттекания  $Q_0$  на углях, а также краевых углов натекания воды  $Q_B$  на поверхности, модифицированной растворами ПАВ показали, что в области малых концентраций наблюдается гистерезис краевых углов и асимметрия капель раствора на модифицированной поверхности. Эти результаты показывают, что адсорбционный слой неоднороден и имеет участки с различной ориентацией молекул, причем размеры таких участков значительно превышают молекулярные.

В соответствии с моделью равномерного распределения ПАВ на поверхности и правилом уравнивания полярностей П.А.Ребиндера в этой области концентраций можно было ожидать гидрофилизацию угля. Однако, при проведении эксперимента установлено, что краевые углы  $Q_B$  изменяются незначительно. Поэтому можно сделать вывод о том, что адсорбированное вещество распределено на твердой поверхности неравномерно, т.е. адсорбционный слой имеет "мозаичную" структуру.

Нами выполнены исследования открытой и закрытой пористости углей марок КЖ по оригинальной методике ДонФТИ НАНУ [3] и оценена площадь поверхности микропор. Установлено, что общая пористость угля составляет в среднем  $0,35 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ , в том числе закры-

тая достигает величины  $0,25 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ . Поверхность открытых пор по ориентировочным расчетам может занимать площадь до  $200 \text{ м}^2$ , а закрытая - до  $1500 \text{ м}^2$ . В результате обработки образцов угля водными растворами ПАВ закрытая пористость уменьшается в 1,9–2,0 раза при соответствующем увеличении открытой пористости, что приводит и к возрастанию площади поверхности пор. Выполненный анализ результатов экспериментальной обработки угольных пластов растворами ПАВ на шахтах Донбасса показал, что фактический расход раствора составляет 11–20 л/т или  $(0,011-0,02) \cdot 10^{-3} \text{ м}^3/\text{т}$ . Это в 10 раз меньше объема открытых пор и более чем в 20 раз - закрытых. Если оценить возможность адсорбции молекул растворов ПАВ на поверхности пор, то наши расчеты показывают, что количества молекул, содержащихся в растворе хватает для размещения только на 10% поверхности открытых пор. Следовательно, объема закачиваемого раствора ПАВ недостаточно даже для заполнения объема открытых пор. Поэтому вполне допустимо, что растворы ПАВ адсорбируются на поверхности угольных пор неравномерно, по мозаичному типу.

#### СПИСОК ССЫЛОК

1. Арье А.Г. Физические основы фильтрации подземных вод. – М.: Недра, - 1984. – 97 с.
2. Баренблатт Г.И., Ентов В.Н., Рыжик В.Н. Теория нестационарной фильтрации жидкости и газа. М.: Недра, 1972. – 263 с.
3. Методические указания по определению содержания сорбированного метана в накопленных углях. Макеевка-Донбасс, МакНИИ, 1977.- 72 с.
4. Методические указания по применению способа отличия внезапного высыпания угля от выброса для экспертной оценки типа газодинамического явления. Донецк. ОФТПП ДонФТИ НАН Украины, 1998.- 19 с.