

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОРИСТОСТИ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ С УЧЕТОМ ОБЪЕМА ЗАКРЫТЫХ ПОР.

к.ф.-м.п. Василенко Т.А., инж. Слюсарев В.В. (Институт Физики Горных Процессов НАН Украины)

Уголь является единственным топливным ресурсом, способным обеспечить потребности Украины. Общие запасы угля превышают 117 млрд. т, и его роль в топливно-энергетическом балансе еще долго будет оставаться важнейшей и решающей. Однако, подземная разработка ископаемого угля сопряжена с большим числом сложностей, существенно увеличивающих себестоимость этого энергетического ресурса.

Проблемы газовыделения, приобретают первоочередное значение при подземной разработке ископаемого угля. Рост абсолютного и относительного выделения метана в выработки шахт вызывает необходимость обоснованного выбора эффективных мероприятий по снижению метановыделения. Прогноз газовыделения имеет большое значение при прогнозировании выбросоопасности и определении взрывоопасных концентраций метана.

Управление газовыделением напрямую зависит от метанообильности горных выработок. В результате многочисленных исследований установлено, что одним из важных параметров, характеризующим метанообильность горных выработок шахт и выбросоопасность угольных пластов, является природная метаносность угольных пластов коррелирующая с метаноемкостью угольного вещества. Метаноемкость, т.е. количество метана, который может содержаться в определенных условиях в ископаемом угле, тесно связано со структурой угольного вещества – высокопористого углеродного материала.

Вопрос о пористости углей и связанных с ней явлениях имеет, важное практическое значение, поскольку касается проблем газоемкости и газосности угольных пластов, решение которых позволило бы прогнозировать и управлять выделением газов в горные выработки.

Сформировавшийся к настоящему времени взгляд на пористую структуру угля не позволяет дать ответы на многие вопросы. К ним относится в первую очередь вопрос о максимальной газоемкости ископаемых углей. Причина состоит в том, что до сих пор исследователями не учитывались закрытые поры, удельный объем которых в ископаемых углях на порядок превышает удельный объем всех прочих пустот. Это обусловлено рыхлой структурой угольного вещества.

Открытые поры системой трещин и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет различным жидкостям и газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей определяется системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными

капалами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление молекул газа, например метана в такие полости (или эвакуация из них), может осуществляться исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Все предложенные ранее методы определения пористости позволяют учесть только открытую пористость – объем открытых пор, приходящихся на единицу массы угля. Известен способ определения действительной и кажущейся плотностей и пористости углей [1], в основу которого положен ГОСТ 2160-92, в котором общий объем пор V_p' единицы массы угля определяется через разность $V_n = V_1 - V_2$ удельных объемов угля, которые в свою очередь выражаются через кажущуюся d_k и действительную d_d плотности угля: $V_1 = d_k^{-1}$, $V_2 = d_d^{-1}$. Нахождение кажущейся плотности d_k проводят пикнометрически на кусочках угля объемом от 1 см³ до 5 см³. Действительная плотность d_d определяется по отобраным пробам угля массой около 10 г, измельченным до фракции 0,2 мм пикнометрическим методом. Недостатком способа является определение объема по разности плотностей, приводящее к ошибке в определении полной пористости из-за пренебрежения закрытой пористостью порядка 100 – 200 %, что влияет на точность измерения. Об этом свидетельствуют масштабы получаемых таким образом значений пористости – менее 0,1 см³/г, в то время как суммарный объем закрытых пор может составлять более 0,3 см³/г, т.е. превышать величину открытой пористости ископаемых углей [2].

Это иллюстрирует способ определения пористости ископаемых углей [3] включающий измерение величин давлений газа в камере при наличии в ней образца до и после стабилизации давления в камере, имеющий то отличие от аналогов, что до помещения образца в камеру ведут процесс полного высушивания и дегазации контролируемый по спектру сигнала ЯМР и насыщению образца газом при температуре 60-100⁰ С, облегчающих процесс твердотельной диффузии молекул газа в закрытые поры.

Расчет объема закрытых пор единицы массы ископаемых углей и горных пород по экспериментальным значениям давлений p_0 , p массы пробы m , объема свободного пространства СА $V_{сп}$ проводился по формуле:

$$\mu = \frac{(p_0 - p)V_{сп}}{mp} \quad (1)$$

Объем открытых пор подсчитывался по известной формуле

$$V_n = 1/d_k - 1/d_d, \quad (2)$$

где d_k и d_d - кажущаяся и действительная плотности, определяемые по ГОСТ 2160-82.

Общий объем пор вычисляется по формуле

$$\Omega = V_n + \mu. \quad (3)$$

Эксперименты были проведены на 24 пробах ископаемых углей. Были

исследованы угли марок: Д (проба № 1), Г (пробы № 2-9), Ж (пробы № 10-16), К (проба № 17), Т (пробы № 18-20), А (пробы № 21-24). Пробы углей марок Т и А исследовались, с целью установления границ метода, поскольку структура их специфична.

Полученные таким способом значения объемов пор ископаемых углей приведены в таблице 1 и отражены в колонках 5-7. В колонке 8 приведена величина относительной погрешности, обусловленной пренебрежением объемом закрытых пор. Для пород эта погрешность заключена в интервале 9-35%. Однако, для ископаемых углей в 19 случаях из 24, эта погрешность превышает 60%. Это означает, что основной вклад в общую пористость вносит объем закрытых пор.

Таблица 1. Объемы пор исследуемых проб ископаемых углей.

№ пробы	Время насыщения t , сут	Плотность угля, г/см ³ с.б.м.		Объем пор, см ³ /г с.б.м.			Допускаемая ошибка из-за неучета закрытых пор, %
		действительная d_d	кажущаяся d_k	открытых $V_{П}$	закрытых μ	общий Ω	
1	11	1,33	1,07	0,183	0,059	0,242	24,4
2	12	1,31	1,24	0,043	0,214	0,257	83,3
3	10	1,30	1,24	0,037	0,199	0,236	84,3
4	14	1,38	1,24	0,082	0,108	0,190	56,8
5	12	1,30	1,25	0,031	0,168	0,199	84,4
6	14	1,35	1,27	0,047	0,099	0,146	67,8
7	14	1,28	1,27	0,061	0,103	0,164	62,8
8	9	1,31	1,17	0,091	0,044	0,135	32,6
9	9	1,31	1,13	0,122	0,045	0,167	26,9
10	3	1,34	1,20	0,087	0,245	0,322	73,8
11	3	1,40	1,30	0,055	0,248	0,303	81,8
12	3	1,51	1,36	0,073	0,160	0,233	68,7
13	5	1,58	1,20	0,200	0,165	0,365	45,2
14	5	1,35	1,21	0,086	0,247	0,333	74,2
15	17	1,31	1,20	0,070	0,271	0,341	79,5
16	17	1,31	1,21	0,063	0,279	0,342	81,6
17	14	1,32	1,25	0,042	0,096	0,138	69,6
18	40	1,33	1,22	0,068	0,174	0,242	71,9
19	17	1,16	1,05	0,090	0,238	0,328	72,6
20	50	1,34	1,26	0,047	0,108	0,155	69,8
21	140	1,76	1,51	0,094	0,911	1,005	90,6
22	140	1,83	1,61	0,075	0,843	0,918	91,8
23	140	1,85	1,59	0,088	0,388	0,476	81,5
24	140	1,73	1,47	0,102	0,669	0,801	83,5

Из таблицы 1 видно, что значение полной пористости для каменных

углей всех марок не превышает 0,4 см³/г сухой беззольной массы. Это согласуется с приведенными ранее [4] оценочными значениями $\Omega=0,1\dots0,3$ см³/г. Существенное расхождение с этими оценками имеют экспериментально определенные значения Ω для антрацитов: $\Omega=(0,476-1,005)$ см³/г. Это, очевидно, связано с повышенной растворимостью метана в антрацитах. Это, очевидно, связано с тем, что они образуют интеркаляционные соединения с метаном аналогично тому, что наблюдается в графитах. При этом между соседними ароматическими слоями угольной структуры располагается слой молекул метана. То есть состояние метана в угольном веществе антрацитов и суперантрацитов имеет свои особенности по сравнению с состоянием метана в каменных углях. Это коррелирует с тем известным фактом, что в суперантрацитах отмечено падение метаноносности при довольно высокой их метаноёмкости.

Однако, сорбционный метод определения пористости ископаемых углей, учитывающий закрытую пористость, является косвенным методом оценки свободного объема, поскольку дают информацию не о пористости ископаемого угля, а о взаимодействии газа с протяженной внутренней поверхностью ископаемого угля [5], что приводит к неким различиям в величинах пористости при использовании различных газов. Кроме того, в объемном сорбционном методе определения пористости ископаемого угля, пористость определяется как разность между общим количеством газа закачанного в установку и количеством газа вне образца, т.е. малая искомая величина свободного объема ископаемого угля определяется как разность двух больших величин.

Учитывая недостатки и длительность эксперимента был предложен способ определения общей пористости ископаемого угля. Решение поставленной задачи в нем достигается тем, что по размеру внутреннего канала сосуда высокого давления готовят цилиндрический образец исследуемого угля, измеряют или рассчитывают объем образца в нормальных условиях, помещают в сосуд высокого давления и воздействуют на него одноосным давлением не менее 1,3 ГПа. Затем измеряют объем образца при указанном давлении и по разнице начального и конечного объемов образца определяют аннигилированный свободный объем пустот. По полученным данным определяют свободный объем образца, выражающийся как относительное изменение объема:

$$\frac{\Delta V}{V} = - \frac{V_2 - V_1}{V_1} * 100\% \quad (4)$$

где V_1 – объем образца при атмосферном давлении,
 V_2 – объем образца при давлении 1,3 ГПа.

Пористость рассчитывается как:

$$P = \frac{V_1 - V_2}{m} \quad (5)$$

где Π – пористость образца, $\text{см}^3/\text{г}$,
 m – масса образца.

Известны сосуды высокого давления и малого объема, применяемые при проведении физических экспериментов, называемые как бомбы высокого давления, выполненные из бериллиевой бронзы и позволяющие создавать давления среды до 1,4 ГПа. Использованная авторами бомба приведена на рисунке 1.

При изготовлении камеры использовалась методика поршень-цилиндр. Основными параметрами конструкции являются внутренний диаметр $d = 7$ мм, наружный диаметр $D = 31$ мм, и длина рабочей части $l = 80$ мм. Корпус (4) изготовлен из бериллиевой бронзы БрБ2, шток (3) – из ШХ-15. Для предотвращения экструзии сжимаемого материала в канал введены противозэкструзионные кольца (5).

Предложенное решение основано на экспериментальных результатах, полученных авторами [6-8]. На рисунке 2 приведена зависимость относительного изменения объема образца ископаемого угля марки КЖ (шахта "Засядько", пласт l_4).

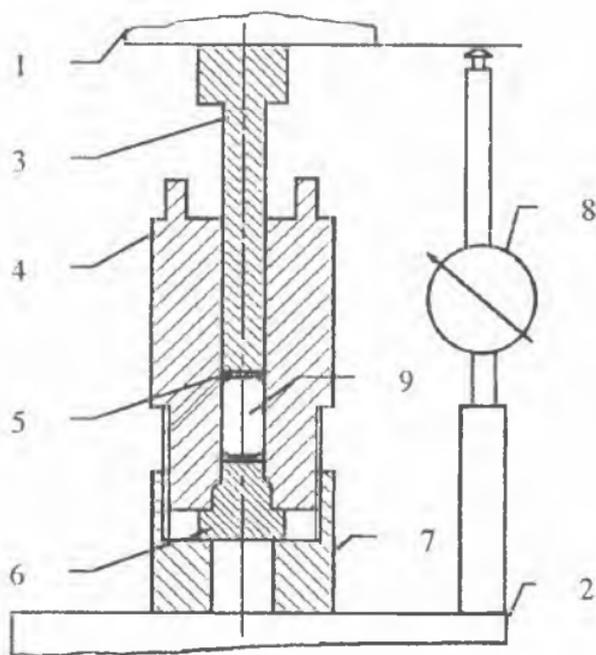


Рис. 1. Камера высокого давления (1 – верхняя плита гидравлического пресса; 2 – нижняя плита пресса; 3 – поршень; 4 – камера высокого давления, 5 – противозэкструзионные кольца; 6 – запирающая пробка; 7 – стопорная гайка; 8 – индикатор смещения часового типа ИЧ 10, 9 – исследуемый образец).

Давление 1,3 ГПа выбрано пороговым потому, что кривая относительного изменения объема под давлением имеет характер экспоненты, и

в области давлений около 1,4 ГПа прирост относительного изменения объема практически отсутствует, экспонента выглаживается. Давление в камере создается при помощи передачи усилия гидравлического пресса через поршень и определяется по манометру гидравлического пресса.



Рис. 2. Относительное изменение объема под давлением.

Методика проведения исследований состояла в следующем: Начальный объем образца V_1 рассчитывали из соотношения.

$$V_1 = m/\rho \quad (6)$$

где m — масса образца при атмосферном давлении,

ρ — кажущаяся плотность при атмосферном давлении.

Кажущуюся плотность куска ископаемого угля определяли по ГОСТ 2160-92. Из куска ископаемого угля с определенной плотностью изготавливали образец, не превышающий по размерам внутреннего пространства камеры высокого давления. Образец взвешивали на аналитических весах для определения его массы. Затем образец помещали в камеру высокого давления типа поршень-цилиндр, уплотняли противоэжструзионными кольцами и прикладывали давление вплоть до 1,4 ГПа. По положению поршня в камере после стабилизации давления определяли объем образца под давлением.

Объем образца V_2 под давлением в камере рассчитывался как:

$$V_2 = \frac{\pi d^2}{4} l - V_k \quad (7)$$

где d — внутренний диаметр камеры под давлением,

l — длина образца в камере под давлением, определяемая по положению поршня в камере,

V_k — объем противоэжструзионных колец.

Пример конкретного выполнения:

Кажущаяся плотность куска ископаемого угля марки КЖ (Шахта "Засядько", пласт L_4) составила $1,2 \text{ г/см}^3$.

Из куска был изготовлен образец примерно цилиндрической формы диаметром 7 мм и высотой $29,2 \text{ мм}$. Масса образца составила $0,9759 \text{ г}$.

Образец был помещен в камеру высокого негидростатического давления с диаметром внутреннего канала 7 мм и рабочей длиной 40 мм . Образец был уплотнен противозкструзионными кольцами объемом $0,055 \text{ см}^3$.

К образцу в камере было приложено давление (см. рисунок 1) вплоть до $1,4 \text{ ГПа}$. Длина образца в камере под давлением определенная по положению поршня составила $16,51 \text{ мм}$.

По формуле (6) начальный объем образца составил $V_1 = 0,9759 / 1,2 = 0,81325 \text{ см}^3$.

По формуле (7) объем образца под давлением составил:

$$V_2 = \frac{3,14 * (0,7)^2}{4} * 1,651 - 0,055 = 0,580167 \text{ см}^3.$$

По формуле (3) свободный объем образца составил:

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{0,58 - 0,8132}{0,8132} * 100\% = 28,67\%.$$

Пористость по формуле (5):

$$P = \frac{0,8132 - 0,58}{0,9759} = 0,238 \text{ см}^3/\text{г}.$$

Значение пористости для данной стадии метаморфизма приведенное в таблице 1 для проб 10-17, соответствующих стадиям К и Ж для него составляет $0,138 - 0,365 \text{ см}^3/\text{г}$. Непосредственно для того же самого угля марки КЖ, сорбционная методика дает величину $240 \text{ см}^3/\text{г}$. Таким образом, полученная вторым способом величина $0,238 \text{ см}^3/\text{г}$ для промежуточной стадии КЖ, хорошо согласуется с результатами определения пористости сорбционным методом.

Основную погрешность вносит определение объема образца ископаемого угля под давлением. Учитывая, что объем противозкструзионных колец определяется из соотношения (6) с параметрами для БрБ2, для формулы (7) погрешность измерений рассчитывается как:

$$\sigma_v = \sqrt{\left(\frac{\partial f}{\partial d}\right)^2 \Delta d^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial l}\right)^2 \Delta l^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial m}\right)^2 \Delta m^2 + \left(\frac{\partial f}{\partial \rho}\right)^2 \Delta \rho^2} \quad (8)$$

где $\Delta d = 0,06005 \text{ мм}$ – ошибка определения диаметра канала камеры под давлением;

$\Delta l = 0,01 \text{ мм}$ – ошибка определения длины образца в камере;

$\Delta m = 0,00005$ – ошибка определения массы;

$\Delta \rho = 0,005$ – ошибка определения плотности;

$$\sigma_v = \sqrt{\left(\frac{\pi l d}{2}\right)^2 \Delta d^2 + \left(\frac{\pi d^2}{4}\right)^2 \Delta l^2 + \left(-\frac{1}{\rho}\right)^2 \Delta m^2 + \left(\frac{m}{\rho^2}\right)^2 \Delta \rho^2} \quad (9)$$

$$\sigma_v = \sqrt{532,6 + 0,14795 + 0,0029 + 16,867} = 23,4 \quad (10)$$

$$\sigma_v/V = 23,4/1500 = 0,015 \quad (11)$$

Таким образом, оба способа определения пористости довольно хорошо согласуются между собой, давая информацию об объеме как открытых, так и закрытых пор. Они позволяют учесть существенную ошибку, возникающую при пренебрежении объемом закрытых пор.

Способ определения общей пористости путем компрессии высоким давлением позволяет существенно сократить время эксперимента.

Авторы выражают благодарность д.т.н., проф. Алексееву А.Д. за проявленный интерес к работе и ценные замечания при обсуждении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев А.Д., Синолицкий В.В., Василенко Т.А., Сереброва Н.Н., Кирюков В.В., Козлитин А.А., Изотова И.А. Закрытые поры ископаемых углей ФТИРЦИ 1992 г., №2, с. 99-106.
2. Методические указания по определению содержания сорбированного и свободного метана в ископаемых углях – Макеевка-Донбасс. МакНИИ МУИ СССР, 1977 г., стр. 37-41.
3. "Способ определения пористости материалов" по авторскому свидетельству СССР №1622805 с приоритетом от 23.05.1988, ВИН №3 от 23 01 91 (5G01N24/08, G01N15/08).
4. Alexeev A.D., Feldman E.P., Vasilenko T.A. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals. // Fuel 79 (2000). 939-943.
5. Hall P.J., Antxustegi M., Ruiz W., Contrast-matching small-angle neutron scattering evidence for the absence of a connected pore system in Pittsburgh №8 coal // Fuel. –1998. –V. 77, №14. –P. 1163-1165.
6. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев. Исследование физико-механических свойств углей при гидростатическом обжати и квазигидростатическом разрушении // ФТВД, т.10, №3, 2000.
7. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев. Исследование влияния высокого давления на систему уголь-газ // ФТВД, т.10, №4, 2000.
8. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев, В.И. Крысов, Л.Ф. Бутузова, Л.Н. Исаева Исследование процесса уплотнения ископаемых углей в экстремальных термобарических условиях. Физико-Технические Проблемы Горного Производства, №3, Донецк, о.о.о. «Лебедь», 2001.