

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ МЕТАНА В ИСКОПАЕМОМ В УГЛЕ

инж. Смоланов И.Н. (*Оперативный военизированный горноспасательный отряд*), к.т.н. Стариков Г.П., к.ф.-м.н. Василенко Т.А., к.т.н. Завражин В.В., асп. Мельников Д. В (*ИФГП НАН Украины*)

У роботі поданий засіб визначення коефіцієнта дифузії метану в копальному вугіллі з використанням ЯМР - вимірів. Проведено розрахунок дифузійних параметрів (коефіцієнта дифузії, енергії активації дифузійного процесу) для вугілля марки К шахти ім. О.Ф. Засядько.

EVALUATION METHOD OF METHANE DIFFUSION COEFFICIENT IN FOSSIL COAL

Smolanov N.N., Starikov G.P., Vasilenko T.A., Zavrazhin V.V., and Melnikov D.V.

In work is presented way of the determination of the factor to diffusions me-is hidden in fossilized coal with use NMR-measurements. The Organized calculation diffusions parameter (the factor to diffusions, energy to activations diffusions process) for coal of the mark K mines im. A.F. Zasyadko.

В 60-70-х годах учеными разных стран были выполнены экспериментальные исследования динамики метановыделения из частиц углей различных фракций, хорошо согласующиеся с предложенной ими теорией для начальной стадии метановыделения. Интенсивность метановыделения за пределами этого времени резко снижается, может продолжаться неделями и месяцами, и в рамки разработанной ранее теории не укладывается.

Основными характеристиками, определяющими выделение метана и образование его опасной концентрации в подготовительных выработках, являются концентрация метана в угольном веществе в закрытых и открытых порах, диффузия молекул метана из угля в воздушное пространство в зависимости от температуры угля, ограниченное площадью подготовительной выработки. Каждый из перечисленных факторов в большей или меньшей степени характеризует этот процесс, но определяют его, в основном, диффузионные параметры угольного вещества. Рассмотрим выделение метана из пласта пористого угольного вещества в ограниченное воздушное пространство. Перемещение молекул метана в твердом растворе происходит путем твердотельной диффузии [1, 2]. Покидая твердое тело, молекулы газа переходят в воздушное пространство.

В основу метода расчета диффузионных параметров положен принцип определения количества метана в газонасыщенных образцах угля двух фракций в процессе десорбции метана методом ЯМР.

Количество ядер водорода, входящих в адсорбированный метан и

структуру угля, измеряется на установке ЯМР РЯ2301 с напряженностью магнитного поля не меньше 4,6 Гс и частотой от 17 до 20 кГц. При этом стабильность напряженного поля и частоты должны быть не меньше 10^{-5} , амплитуда модуляции ($0,88 \pm 0,05$) Гс, а приведенная погрешность не больше 10%. Спектр ЯМР газонасыщенного угля (рис. 1) состоит из двух линий [3]: широкой $\Delta H_w = (5,5 + 6,5)$ Гс и узкой $\Delta H_u = (0,1 - 1,2)$ Гс. Форма спектральной линии ЯМР, образуемая ядрами водорода органической части угля, должна иметь форму гауссовой кривой (I_1), а ядрами водорода, входящими в состав молекул метана, - лоренцевой (I_2).

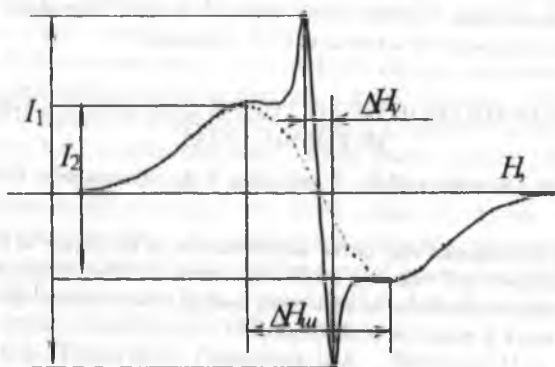


Рис. 1. Спектральная линия ЯМР в угле: I_1 - интенсивность узкой линии, образуемая протонами водорода адсорбированного флюидом (метан, вода); I_2 - интенсивность широкой линии, образуемая протонами водорода в структуре угля; ΔH_w - ширина структурной линии угля; ΔH_u - ширина узкой линии от адсорбированного флюида.

Вспомогательными способами измерения являются устройство для вакуумирования и насыщения угольных образцов метаном (рисунок 2), термошкаф СНОП 5/3. 5-Н1 ($T_{max} = 350^\circ\text{C}$, $\Delta T = \pm 0,1\%$), весы ВЛР второго класса точности с погрешностью $\pm 1,0$ мг, стеклянные ампулы диаметром $(6-8) \cdot 10^{-3}$ м, сита, кл. 0,25; 0,5; 2,0; 2,5 мм.

Из угольных проб, взятых с исследуемого участка пласта, отбирают навески угля массой 180-200 г и измельчают с формированием двух фракций с размером части $R_1 = 0,25-0,5$ и $R_2 = 2,0-2,5$ мм и просеивают. Угольные навески массой 40-50 г отбирают с сит 0,25 мм и 2,0 мм. После этого производят квартование каждой фракции и из них отбирают по 20-25 г угля.

Огобранные фракции угля массой по 6 г засыпают в шесть емкостей для насыщения метаном в установке, приведенной на рис.2. Угольные пробы вакуумируют в течение 3 часов и насыщают метаном под давлением 10,0 МПа в течение 48 часов.

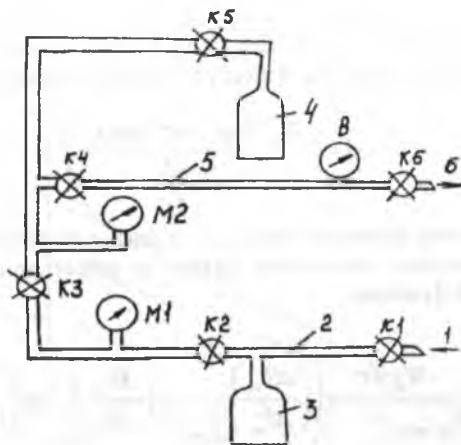


Рис. 2. Схема устройства для вакуумирования и насыщения угольных проб метаном: 1 – канал подачи метана из транспортного баллона; 2 – линия высокого давления; 3 – емкость предварительного набора газа (до 20 МПа); 4 – сорбционная ампула; 5 – линия низкого давления газа; 6 – канал подачи метана в замерный узел и атмосферу; $K1-K6$ – краны; $M1, M2$ – образцовые манометры (до 16 МПа); B – образцовый вакуумметр.

Газонасыщенные пробы угля каждой фракции последовательно извлекаются из металлических баллонов, пересыпаются в стеклянные пробирки объемом $2,5 \text{ см}^3$ и помещают в измерительный контур установки ЯМР. После этого в течение 3 мин производится запись узкой и широкой линий спектра ЯМР, определяющих количество резонирующих ядер протонов водорода, ответственных за структуру угля и содержание метана.

Поскольку содержание метана в пробе пропорционально площади под узкой линией в спектре ЯМР, то исходное количество флюида в пробе каждой фракции определяется по формуле:

$$W_{\text{исх}} = K \frac{\Delta S_{\text{уз}}}{\Delta S_{\text{ш}}}, \quad (1)$$

где $\Delta S_{\text{уз}}$, $\Delta S_{\text{ш}}$ – площади узкой и широкой линий спектра ЯМР, соответственно, см^2 ; K – коэффициент пропорциональности.

После определения на установке ЯМР исходных значений содержания метана в угольных пробах двух фракций они выдерживаются в течение 6 часов на воздухе, и производится повторная запись и определение остаточного количества метана в угле – $W(t)$ по формуле (1).

К расчету коэффициента диффузии [4] принимается среднее значение количества метана, полученное по трем пробам для каждой фракции.

Коэффициент диффузии метана из угля рассчитывается по формуле:

$$D = \frac{R_2^2 \ln Q_1 - R_1^2 \ln Q_2}{6t \ln \frac{Q_1}{Q_2}}, \quad (2)$$

где $R_{1,2}$ – размер фракций угля, м; t – время десорбции, сек; $Q_{1,2}$ – относительное изменение количества метана за время десорбции, соответствующее каждой фракции

$$Q_{1,2} = \frac{W_{\text{ср.исх}} - W_{\text{ср.}}(t)}{W_{\text{ср.исх}}} = \left(\left(\frac{\Delta S_{\text{yz}}}{\Delta S_{\text{ш}}} \right)_{\text{ср.исх.}} - \left(\frac{\Delta S_{\text{ш}}}{\Delta S_{\text{ш}}} \right)_{\text{ср.}}(t) \right) / \left(\frac{\Delta S_{\text{ш}}}{\Delta S_{\text{ш}}} \right)_{\text{ср.исх.}};$$

Измерение необходимо производить при температуре $-18-25^{\circ}\text{C}$. и нормальном давлении.

Коэффициент диффузии с учетом температуры угольного массива рассчитывается по формуле:

$$D = D_0 e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)}, \quad (3)$$

где D_0 – параметр диффузии, $\text{м}^2/\text{сек}$ и ($D_0 = D(e^{\frac{E}{RT}})^{-1}$); E – энергия активации диффузии метана из угля, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/\text{моль град}$; T – температура угольного массива, К .

Расчет энергии активации диффузии метана из угля производится по формуле:

$$E = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{D_1}{D_2}, \quad (4)$$

где T_1, T_2 – температура, при которой определяются D_1 и D_2 ($T_1=291-298^{\circ}\text{K}$; $T_2 = 313^{\circ}\text{K}-318^{\circ}\text{K}$); R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж}/\text{моль град}$.

При определении коэффициента диффузии D_2 время десорбции метана должно составлять 45 мин.

Были проведены эксперименты по определению коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса на угле марки К пласта m_3 15 западной лавы ш. им. А.Ф. Засядько. Зависимость изменения массы метана от времени десорбции для двух фракций угля представлены на рис.3.

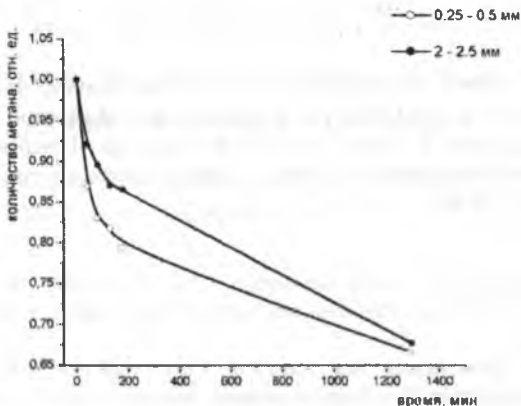


Рис.3. Зависимость изменения относительного количества метана от времени десорбции для двух фракций угля.

Используя формулу (2) был рассчитан эффективный коэффициент диффузии для данной марки угля, который составил для начального участка $D=3,893 \cdot 10^{-10}$ м²/сек, для пологого участка $D=3,47 \cdot 10^{-11}$ м²/сек. Такое расхождение объясняется присутствием в угле, как закрытых пор, так и открытых [5]. На начальном этапе дегазации фильтрация метана из открытых пор значительна и вносит вклад в определяемые значения эффективного коэффициента диффузии, существенно повышая его. Полученные средние значения энергии активации диффузии метана из угля разных марок приведены в таблице 1.

Таблица 1. Энергия активации диффузии метана из угля разных марок.

Марка угля	Д	Г	Ж	К	ОС	Т	А
Энергия активации – Е, Дж/моль	45663	41068	31866	25879	29236	32594	50194

Авторы выражают благодарность д.т.н., профессору Алексеву А.Д. за ценные советы и замечания, высказанные при обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. A.D.Alexeev, E.P.Feldman, T.A.Vasilenko. Alteration of methane pressure in the closed pores of fossil coals. Fuel, 79 (2000). –P.939-943.
2. А.Д.Алексеев, Л.В.Шевченко, Т.А.Василенко. Диффузионная проницаемость ископаемых углей. –В сб. «Вибротехнология», Одесса. – 1995. – С.92-102.

3. A.D.Alexeev, V.G.Ilyushenko, V.I.Kuzyara. Coal mass state: NMR-analysis and control. – Kiev: Naukova Dumka. –1995. –222p. (монография).
4. А.Д.Алексеев, В.Е.Зайденварг, В.В.Синолицкий, Е.В.Ульянова. Радиофизика в угольной промышленности. – М.: Недра. – 1992. – 184 с.
5. А.Д.Алексеев, Т.А.Василенко, Е.В.Ульянова. Измерение закрытой пористости ископаемых углей. – Химия твердого топлива. М.: №3. – 1999. –С.39-45.