

Коротко об авторах

Радченко С.А. – кандидат технических наук, доцент кафедры машиноведения и безопасности жизнедеятельности Тульского государственного педагогического университета им. Л.Н. Толстого, Тула,
Соловьева Е.А. – научный сотрудник ИПКОН РАН, Москва.



© С.П. Минеев, А.А. Прусова,
М.Г. Корнилов, 2008

С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов

КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В УГОЛЬНОМ ВЕЩЕСТВЕ

Кинетика неравновесных сорбционных процессов в микро-структуре высокомолекулярных сред обусловлена способностью среды к переносу газа в различных термодинамических условиях, которая может быть определена как свойство вещества быть наполненным и пересеченным молекулами газа [1-4]. При этом процесс отделения сорбата от сорбента (десорбция) делится

на следующие стадии: сорбция газа объемом вещества, которая имеет термодинамическую природу и определяется взаимодействием в системе сорбат-сорбент; нарушение сорбционного равновесия, обуславливающее активацию диффузионного процесса; собственно диффузия сорбированного газа, осуществляющая его перенос через микропористый объем и непосредственное удаление газа из среды. Основными параметрами, характеризующими эти стадии, являются растворимость сорбированного газа; проницаемость среды; энергия активации диффузии и коэффициент диффузии. При построении моделей диффузии газов в угольном веществе применимы два основных подхода [2]. Первый состоит в том, что диффузия рассматривается как термически активированный процесс, а второй предполагает, что основным условием протекания диффузии является перераспределение свободного объема газа внутри среды. Основным фактором, определяющим нарушение сорбционного равновесия и развитие диффузионного потока десорбирующегося газа в веществе, является энергия активации E_a , которая в данных термодинамических условиях характеризует коэффициент диффузии.

Определение численных значений энергии активации диффузии метана, сорбированного углем, представляет интерес у многих исследователей. Однако, в большинстве своем, установление этого параметра базировалось на экспериментальных данных [3, 5], то есть энергия активации определялась для конкретных микроструктурных параметров угольного образца.

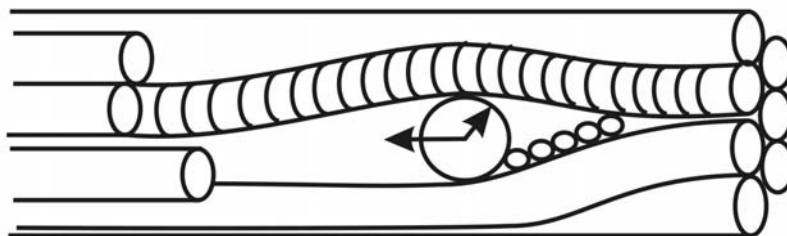


Рис. 1. Модель диффузии газа в угольном веществе в соответствии с моделью Пейса-Дейтинера

Это не позволяет учесть многообразие структурных характеристик угля, сорбированного метаном, в различных условиях его

залегания, а также их изменение под влиянием неравновесных процессов, происходящих в массиве при отработке угольных пластов. В связи с этим, в работе сделана попытка выполнить оценку энергии активации диффузии сорбированного метана в угле с теоретических позиций, что позволит осуществить количественную оценку десорбционных процессов в угольных пластах при нарушении их равновесного состояния с целью возможного осуществления контролируемой дефлюидизации высокогазоносного углеводородного массива.

Для решения поставленной задачи была использована модель переноса газа в средах Пейса-Дейтинера [2], которая достаточно полно связывает параметры молекулярной структуры вещества с его диффузионной способностью. Модель основана на учете локальных взаимодействий между сегментами цепи и молекулами газа при описании процесса диффузии простых молекул в высокомолекулярных аморфных средах как функции температуры. Процесс транспорта молекул газа в высокомолекулярном веществе рассматривается по двум независимым механизмам (рис. 1) - диффузии вдоль структурных сегментов и перпендикулярно им [5]. Причем второй механизм определяет скорость и энергию активации диффузии.

Уравнение связи энергии активации газа с физическими и молекулярными свойствами сорбента, согласно этой модели, определяется соотношением, которое предполагает нахождение параметров потенциала Леннарда-Джонса и модуля деформации валентного угла межатомных связей вещества. Это уравнение записывается в виде:

$$E_a = 5,23 \left(\frac{\beta}{d'} \right)^{1/4} \left(\frac{\varepsilon^* r^*}{\lambda^2} \right)^{3/4} \left\{ 0,077 \left[\left(\frac{r^*}{l} \right)^{11} (l - 10d') - r^* \left(\frac{r^*}{r^* + d} \right)^{10} \right] - \right. \\ \left. - 0,580 \left[\left(\frac{r^*}{l} \right)^5 (l - 4d') - r^* \left(\frac{r^*}{r^* + d} \right)^4 \right] \right\}^{3/4}; \quad (1)$$

где ε^* и r^* – средние значения параметров потенциала Леннарда-Джонса для элементов структурной цепи; λ – среднее расстояние между сегментами; β – константа, характеризующая деформацию валентного угла на единицу длины сегмента; $d' = d + r^* - l$ – эквивалентный диаметр молекулы газа; l – расстояние между структурными цепями.

Численные расчеты на основе соотношения (1) проводились для фрагмента структуры угольного вещества, представленного на рис. 2. Значения параметров потенциала Леннарда-Джонса для типов атомов в этом фрагменте определялись по данным силового поля ММ+ в соответствии с работой [2].

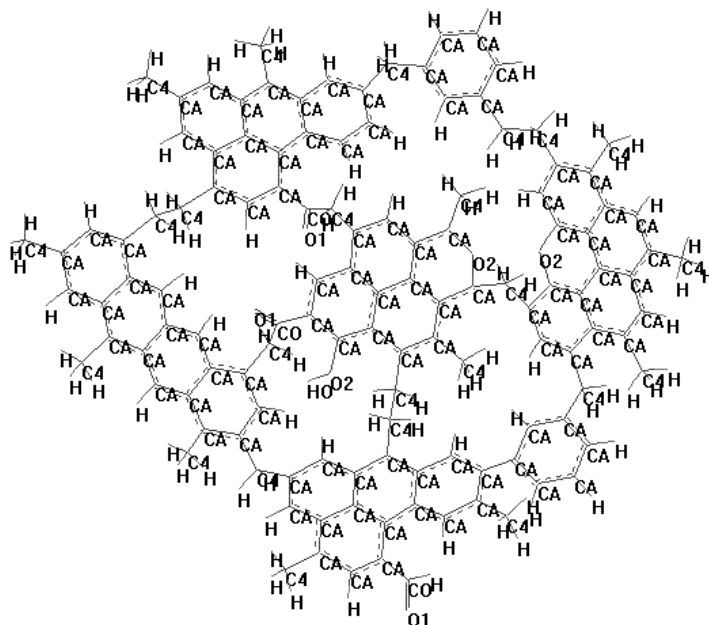


Рис. 2. Исследованный фрагмент структуры угольного вещества
Таблица 1

Параметры потенциала Леннарда-Джонса - r^* , ϵ^* для атомов исследованного фрагмента угольного вещества

Тип атома	C ₄	Ca	CO	H	HO	O ₁	O ₂
Количество атомов	24	97	3	92	1	3	3
n, шт							
r^* , Å	3,8	3,88	3,88	3,0	1,9	3,48	3,48
ϵ^* , Дж/моль	183,92	183,92	183,92	183,92	150,48	275,88	209

Типы атомов и соответствующие им параметры дисперсионного взаимодействия для рассмотренного фрагмента угольного вещества представлены в табл. 1.

Средние значения параметров потенциала Леннарда-Джонса, определялись согласно комбинационному правилу [7] из соотношений:

$$r^* = \frac{1}{N} \sum_{n_i=1}^N r_i^* n_i; \quad \varepsilon^* = \sqrt[N]{\prod_{n_i=1}^N \varepsilon_i^{n_i}}. \quad (2)$$

Рассчитанные по формулам (2) значения параметров дисперсионного взаимодействия для угля составили: $r^* = 3,47 \text{ \AA}$; $\varepsilon^* = 405 \text{ Дж/моль}$.

Средние значения модуля деформации валентного угла - β устанавливали следующим путем. В соответствии с рис. 2 определяли типы атомов, образующие валентные углы (рис. 3), а по ним, с учетом данных работы [2], устанавливали силовые константы деформации валентных углов. При определении этих констант рассматривали только валентные углы С-С-С, а не С-С-Н, поскольку в соотношении (1) учитываются лишь силовые константы валентных углов основной цепи. В результате среднее значение константы деформации валентного угла, составило $269 \text{ кДж / моль град}^2$.

Согласно рис. 3, половина длины связи, измеренная

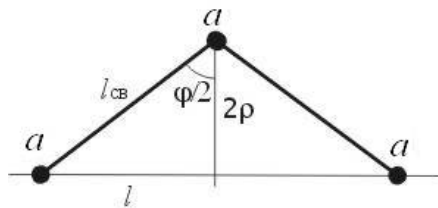


Рис. 3. Схема к определению параметров угольной структуры, где a – атом молекулярной структуры угля вдоль оси цепи представляет

собой величину ρ , которая может быть определена как:

$$\rho = \frac{l_{св}}{2} \cos(\varphi/2), \quad (3)$$

где $l_{св}$ – длина валентной связи, φ – значение валентного угла.

Для $l_{св} = 1,5 \text{ \AA}$ и валентного угла, равного $\varphi = 109,7^\circ$ величина ρ , в соответствии с выражением (3) будет равна $0,04 \text{ \AA}$. Тогда искомое значение $\beta = K_\theta \rho$ составляет $10,760 \text{ кДж * нм / моль * град}^2$, а среднее расстояние между элементами цепи, измеренное вдоль оси связи, будет равно

$$\lambda = l_{св} \sin(\varphi/2) = 1,213 \text{ \AA}.$$

Молекулярную массу единицы длины сегмента определяли, исходя из следующих соображений. Поскольку, как отмечалось в работе [2], конформационной подвижностью обладают только элементы алифатической бахромы, которая в большей степени состоит из химических групп CH_2 и в меньшей степени – из групп CH , то искомую молекулярную массу сегмента можно определить как среднее значение массы упомянутых химических групп. Поэтому молекулярная масса группы CH_2 будет равна сумме атомарной массы углерода (12 а. е. м.) и атомарной массе двух атомов водорода (1 а. е. м.), то есть $12+2*1=14$ а. е. м.. Соответственно, молекулярная масса группы CH равна $12+1=13$. Тогда для модели угля с содержанием углерода 89,10 % среднее значение молекулярной массы сегмента, с учетом табл. 1, составит 13,6 . е. м.

Результаты расчета параметров модели Пейса-Дейтинера, позволяющие численно определять энергию активации диффузии сорбированного метана в угле различной степени метаморфизма, приведены в табл. 2.

В соответствии с установленными выше параметрами и на основании соотношения (1), результаты расчета энергии активации диффузии метана, сорбированного в межслоевом пространстве и в микропорах угольного пласта, ненарушенного горными работами представлены в табл. 3. При этом в расчетах было учтено, что в микропорах угля, как установлено в работе [2], имеют место значительные всплески кинетической энергии молекул метана, обусловленные их переходом с одного сорбционного слоя на другой. Численные значения этих всплесков приведены в работе [8] и, в среднем, составляют 18,4 кДж/моль.

Таблица 2

Параметры модели диффузии Пейса-Дейтинера для угля

Параметр модели Пейса-Дейтинера	Содержание углерода в угле, %		
	87,70	89,10	91,26
ϵ^* , Дж/моль	427,5	422,2	421,6
Γ^* , нм	0,36	0,347	0,356
λ , нм	0,1213	0,1213	0,1213
β , Дж нм/моль	10760,41	10760,41	10760,41
m , а. Е. м.	13,8	13,6	13,6

Таблица 3

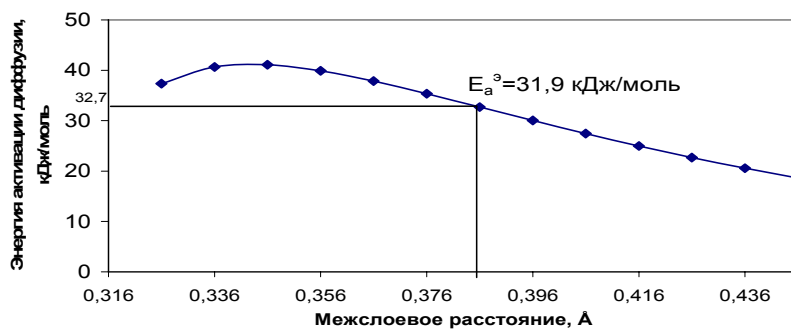
Энергия активации диффузии метана в микроструктуре угольного пласта, ненарушенного горными работами

Энергия активации диффузии метана, кДж/моль	Содержание углерода в угле, %		
	87,70	89,10	91,26
В микропорах угля	14,3	8,8	19,8
В межслоевом пространстве	32,7	27,2	38,2

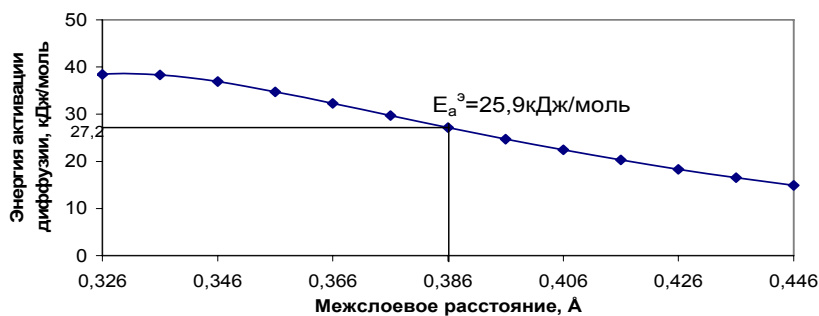
Поэтому при установлении энергии активации диффузии метана в микропорах угля из соотношения (1) вычиталась кинетическая энергия, соответствующая ее всплеску в микропорах.

Как видно из табл. 3, энергия активации диффузии метана, в межслоевом пространстве угольного пласта в среднем составляет 32,7 кДж/моль, что примерно, в 2-3 раза превышает соответствующую энергию в случае сорбции метана микропорами угля. Зависимость энергии активации диффузии метана, сорбированного в межпоровом пространстве угля, от изменения его межслоевого расстояния представлена на рис. 4.

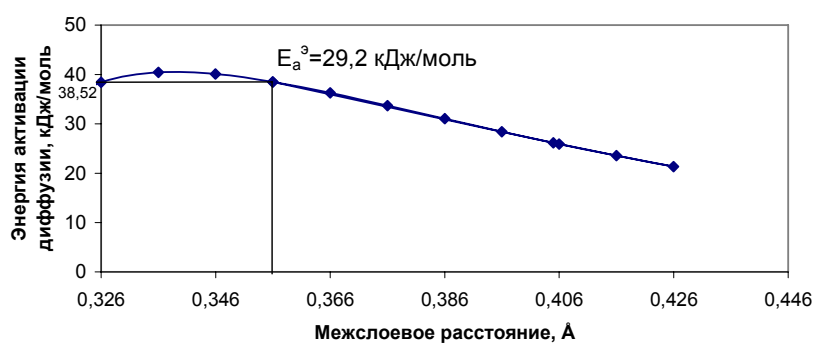
Как видно из рис. 4, расчетная энергия активации диффузии метана в межпоровом пространстве, например, для средней степени метаморфизма угля при межслоевом расстоянии 3,86 Å составила 27,3 кДж/моль, что на 5,4 % больше экспериментально установленного в работе [5] значения, равного 25,879 кДж/моль. Характерно, что данная зависимость имеет практически прямолинейный участок от $L=3,46$ Å до $L=4,26$ Å, где увеличение межслоевого расстояния на 0,1 Å приводит к уменьшению энергии активации, примерно, на 2,6 кДж/моль, то есть на 9 %.



а



б



в

Рис. 4. Расчетная зависимость энергии активации диффузии метана, сорбированного в межпоровом пространстве угля, от межслоевого расстояния в структуре угля с содержанием углерода: (а) - 87,70 %, (б) - 89,10 % и (в) - 91,26 %, где $E_a^э$ соответствует экспериментальным данным, установленным в работе

При значениях межслоевого расстояния 3,46 Å в случае низкой степени метаморфизма угля или 3,36 Å – высокой степени метаморфизма, на представленных графиках наблюдается максимум, после которого происходит некоторое снижение энергии активации. Это, повидимому, обусловлено закономерностью межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Частоты вибрационного воздействия для интенсификации диффузионных процессов в микросорбционном пространстве угля/ С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов, А.А. Рубинский // Деформирование и разрушение

материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках. – Материалы XVI Международной научной школы им. академика С.А. Христиановича. – Симферополь: ТНУ им. В.И.Вернадского, 2006. - С. 188-193.

2. *Минеев С.П., Прусова А.А., Корнилов М.Г.* Активация десорбции метана в угольных пластах. - Днепропетровск: Вебер, 2007. - 252 с.

3. *Мальшиев Ю.Н., Трубецкой К.Н, Айруни А.Т.* Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. – М.: Из-во АГН, 2000. - 517 с.

4. *Бобин В.А.* Сорбционные процессы в природном угле и его структура – М.: ИПКОН АН СССР, 1987.- 136 с.

5. *Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Волошина Н.И.* Метан в ископаемых углях.//Геотехническая механика: Межв. сб. научн. тр./ Институт геотехнической механики НАН Украины.– Днепропетровск: ИГТМ НАНУ, 2003. – Вып. 42. – С. 186–198.

6. *Минеев С.П., Прусова А.А., Корнилов М.Г.* Оценка энергии волнового воздействия для активизации молекул метана в микропористом пространстве угольного вещества// Геотехнічна механіка: Міжвід. Зб. наук. праць /Ін-т Геотехнічної механіки НАН України.- Киев: Дніпропетровськ, 2005, Вип.54. - С. 31-37.

7. *Буркерт У., Эллинджер Н.* Молекулярная механика. – М: Мир, 1986. – 364 с.

8. *Минеев С.П., Прусова А.А., Корнилов М.Г.* Динамика адсорбции метана в микропорах угля// Геотехнічна механіка: Міжвід. Зб. наук. праць /Ін-т Геотехнічної механіки НАН України.- Киев. - 2006, Вип. 67. - С. 179-184. **ГЛАВ**

Коротко об авторах

Минеев С.П. – доктор технических наук, профессор,

Прусова А.А. – кандидат технических наук,

Корнилов М.Г. – мл. научный сотрудник,

ИГТМ НАН Украины.

© О.В. Скопинцева, Д.И. Савельев,
2008

О.В. Скопинцева, Д.И. Савельев

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО УВЛАЖНЕНИЯ УГОЛЬНОГО ПЛАСТА НА ПОКАЗАТЕЛИ ЕГО МЕТАНОВОЙ ОПАСНОСТИ

Благодаря пористой структуре массив угля проницаем для жидкости и газа и способен вмещать некоторое количество ее в порах и трещинах, что и определяет возможность искусствен-