

УДК 622.831.322

Докт. техн. наук МИНЕЕВ С. П., канд. техн. наук ПРУСОВА А. А., м.н.с. КОРНИЛОВ М. Г.  
(ИГТМ НАН Украины, г. Днепрпетровск)

## **КИНЕТИКА НЕРАВНОВЕСНЫХ СОРБЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ И ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИИ МЕТАНА В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ**

Кинетика неравновесных сорбционных процессов в микроструктуре 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, 2]. 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 [1, 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 [3,4], то есть энергия активации определялась для конкретных микроструктурных параметров угольного образца. 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 углепородного 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.

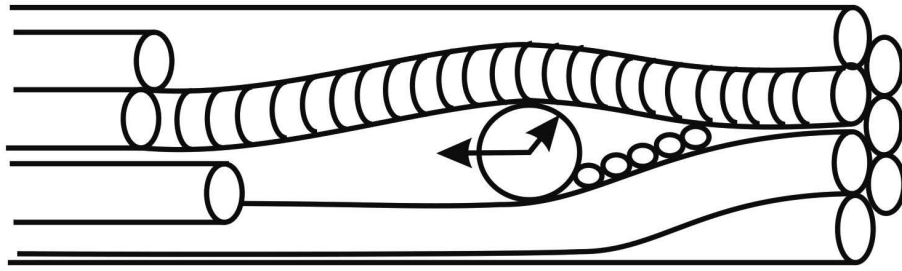


Рис. 1. Модель диффузии газа в угольном веществе в соответствии с моделью Пейса-Дейтинера [2]

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 [2, 6]:

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

где  $\varepsilon^*$  и  $r^*$  – средние значения параметров потенциала Леннарда-Джонса для элементов структурной цепи;  $\lambda$  – среднее расстояние между сегментами;  $\beta$  – 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].

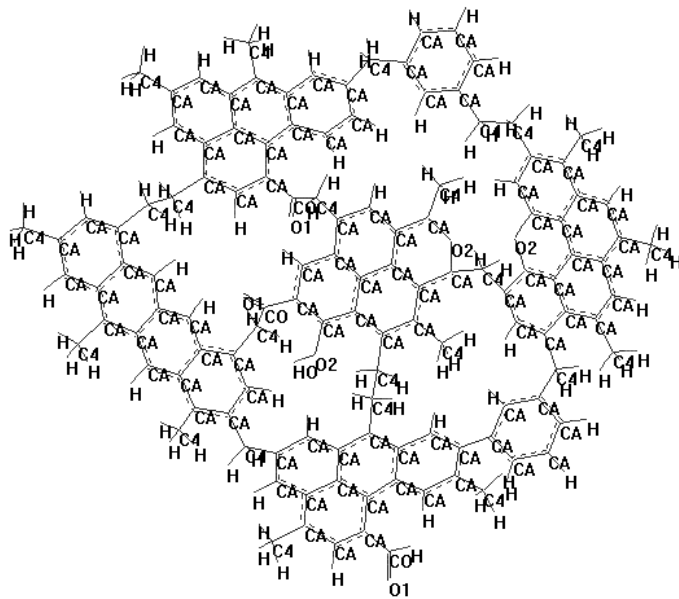


Рис. 2. Исследованный фрагмент структуры угольного вещества

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

**Табл. 1.** Параметры потенциала Леннарда-Джонса –  $r^*$ ,  $\varepsilon^*$  для атомов исследованного фрагмента угольного вещества

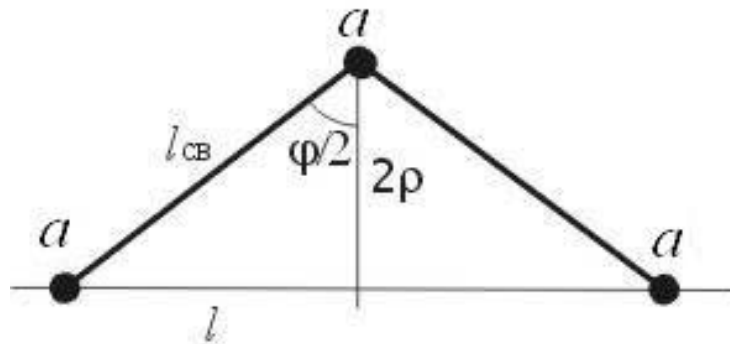
Тип атома	C4	Ca	CO	H	HO	O1	O2
Количество атомов $n_i$ , шт	24	97	3	92	1	3	3
$r^*$ , Å	3,8	3,88	3,88	3,0	1,9	3,48	3,48
$\varepsilon^*$ , Дж/моль	183,92	183,92	183,92	183,92	150,48	275,88	209

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:  $r^* = 3,47 \text{ Å}$ ;  $\varepsilon^* = 405 \text{ Дж/моль}$ .

Средние значения модуля деформации валентного угла –  $\beta$  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 C–C–C, а не C–C–H, поскольку в соотношении (1) учитываются лишь силовые константы валентных углов основной цепи. В результате среднее значение константы деформации валентного угла, составило  $269 \text{ кДж /моль град}^2$ .



**Рис. 3.** Схема к определению параметров угольной структуры, где а – атом молекулярной структуры угля

Согласно рис. 3, половина длины связи, измеренная вдоль оси цепи представляет собой величину  $\rho$ , которая может быть определена как:

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

где  $l_{CB}$  – длина валентной связи,  $\varphi$  – значение валентного угла.

Для  $l_{CB} = 1,5 \text{ Å}$  и валентного угла, равного  $\varphi = 109,7^\circ$  величина  $\rho$ , в соответствии с выражением (3) будет равна  $0,04 \text{ Å}$ . Тогда искомое значение  $\beta = K_\theta \rho$  составляет  $10,760 \text{ кДж *nm/моль*град}^2$ , а среднее расстояние между элементами цепи, измеренное вдоль оси связи, будет равно  $\lambda = l_{CB} \sin(\varphi/2) = 1,213 \text{ Å}$ .

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  $\text{CH}_2$  и в меньшей степени – из групп  $\text{CH}$ , то искомую молекулярную массу сегмента можно определить как среднее значение массы упомянутых химических групп. Поэтому молекулярная масса группы  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}$  равна  $12+1=13$ . Тогда для модели угля с содержанием углерода 89,10% среднее значение молекулярной массы сегмента, с учетом данных табл. 1, составит 13,6 а. е. м.

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

**Табл. 2.** Параметры модели диффузии Пейса-Дейтинера для угля

Параметр модели Пейса-Дейтинера	Содержание углерода в угле, %		
	87,70	89,10	91,26
$\epsilon^*$ , Дж/моль	427,5	422,2	421,6
$r^*$ , нм	0,36	0,347	0,356
$\lambda$ , нм	0,1213	0,1213	0,1213
$\beta$ , Дж нм/моль	10760,41	10760,41	10760,41
$m$ , а. е. м.	13,8	13,6	13,6

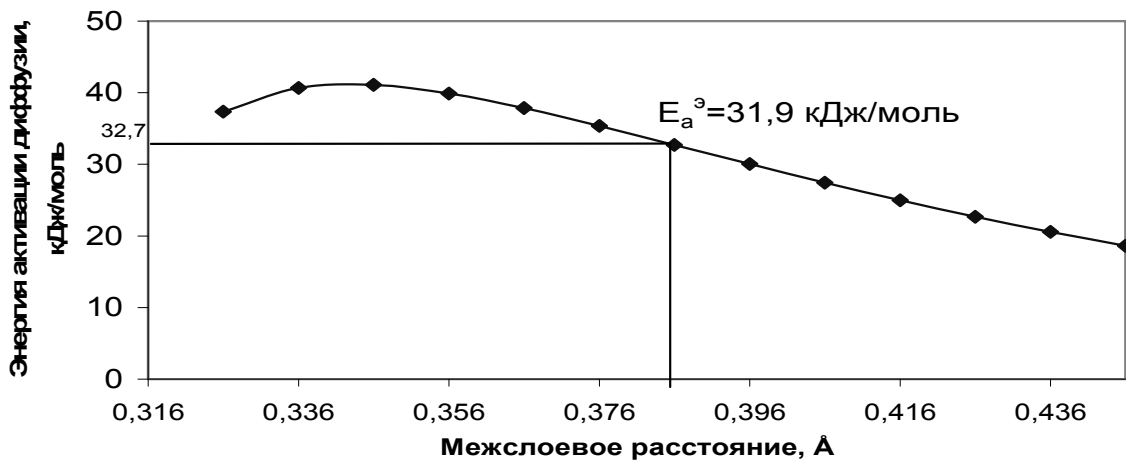
В соответствии с установленными выше параметрами и на основании соотношения (1), результаты расчета энергии активации диффузии метана, сорбированного в межслоевом пространстве и в микропорах угольного пласта, ненарушенного горными работами представлены в таблице 3. При этом в расчетах было учтено, что в микропорах угля, как установлено в работе [6,8], 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. Поэтому при установлении энергии активации диффузии метана в микропорах угля из соотношения (1) вычиталась кинетическая энергия, соответствующая ее всплеску в микропорах.

**Табл. 3.** Энергия активации диффузии метана в микроструктуре угольного пласта, ненарушенного горными работами

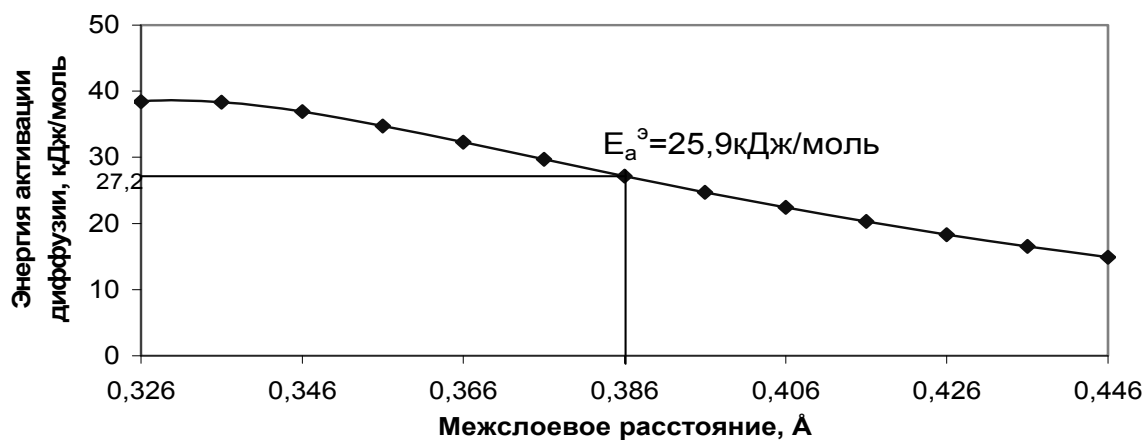
Энергия активации диффузии метана, кДж/моль	Содержание углерода в угле, %		
	87,70	89,10	91,26
В микропорах угля	14,3	8,8	19,8
В межслоевом пространстве	<b>32,7</b>	<b>27,2</b>	<b>38,2</b>

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.

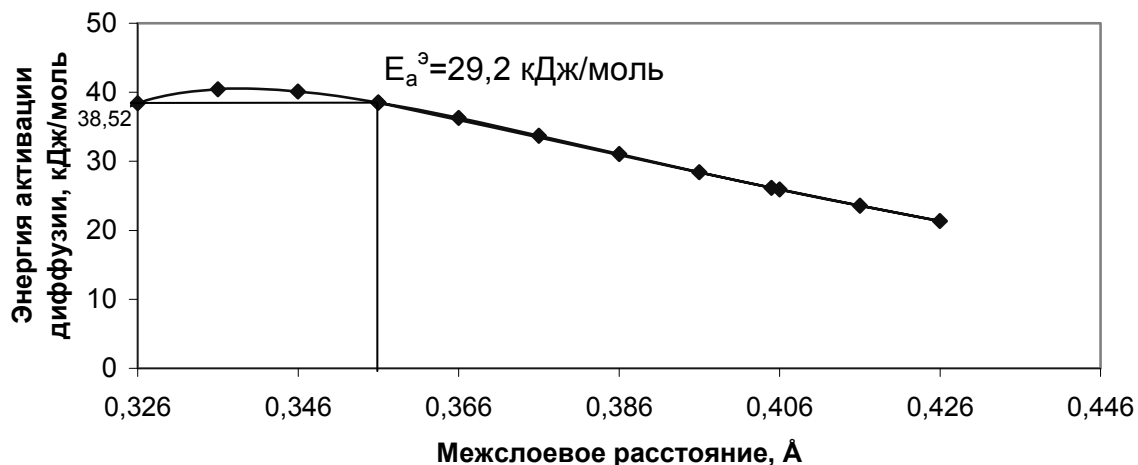
Зависимость энергии активации диффузии метана, сорбированного в межпоровом пространстве угля, от изменения его межслоевого расстояния представлена на рис. 4.



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, установленными в работе [3]

Как видно из рис. 4, расчетная энергия активации диффузии метана в межслоевом 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 [3] 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%. 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, по видимому, обусловлено закономерностью межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса.

### Литература

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 ХУІ Международной научной школы им. академика С.А. Христиановича. –Сімферополь: ТНУ им. В.И.Вернадского, 2006.- С. 188-193.
2. Исследование параметрических эффектов при волновом воздействии на газонасыщенный угольный массив, позволяющих осуществить интенсификацию его газоотдачи; отчет о НИР/ ИГТМ НАН Украины; Рук. С.П. Минеев, № ГР РК01005U002298; - Днепрпетровск, 2006.-60 с.
3. **Мальшев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айрани А.Т.** Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов.- М.: АГН РФ, 2000.- 519 с.
4. **Алексеев А.Д., Василенко Т.А., Волошина Н.И.** Метан в ископаемых углях.//Геотехническая механика: Межв. сб. научн. тр./ Институт геотехнической механики НАН Украины.– Днепрпетровск: ИГТМ НАНУ, 2003. – Вып. 42. –С. 186–198.
5. **Kiparissides C., Dimos V., Boulouka T., Anastasiadis A., Chasiotis A.** Experimental and Theoretical Investigation of Solubility and Diffusion of Ethylene in Semicrystalline PE at Elevated Pressures and Temperatures//Journal of Applied Polymer Science. – 2003. – Vol. 87. – PP. 953–966.
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.- Дніпрпетровськ: ИГТМ НАН Украины, 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: Дніпрпетровськ, 2006, Вип. 67.-С. 179-184

© *Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г., 2007*