

УДК 622.01.016

ДИФФУЗИОННЫЙ ПЕРЕНОС МЕТАНА В ПОРОВОМ ПРОСТРАНСТВЕ КАМЕННЫХ УГЛЕЙ И УГЛЕГАЗОВОМ РАСТВОРЕ

Козлов Р. Д., студент гр. АГс-171, II курс

Долбня О. В., студент гр. АГс-171, II курс

Ким Т. Л., к.т.н., зав. каф. физики,

Фофанов А. А., старший преподаватель каф. физики

Научный руководитель: Дырдин В. В., д.т.н., профессор

Кузбасский государственный технический университет

имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Природная газоносность угольных пластов на современных глубинах разработки практически не превышает диапазона 10-20 м³/т. В тоже время при внезапных высыпаниях, выдавливаниях, внезапных выбросах угля и газа приборы фиксируют значения, превышающие 30-50 м³/т, а давление газа вне зоны влияния выработки превышает 4-6 МПа. При температуре ненарушенного угольного пласта порядка 7-12 °С создаются условия образования и существования твердых углегазовых растворов по типу газогидратов. Но как показали исследования, проведенные В. Г. Смирновым и др. [1], при разложении газогидратов они могут создавать прирост свободного метана в количестве 1-3 моль/кг угля, что увеличивает газовыделение при внезапных выбросах на 10 м³/т. Следовательно, возможны и другие типы твердого газоугольного раствора, о которых говорили проф. Г. Я. Полевщиков, А. Д. Алексеев [2].

Необходимость решения данной задачи вызвана не только увеличением горного и газового давления, газоносности угольных пластов, но и частоты, и силы внезапных выбросов угля и газа. Одним из важнейших путей решения данной проблемы является установление особенностей строения макромолекулы угля, содержащей атомы углерода в основной части кристаллической решетки и «бахромы» с различными газами, а также функциональные группы типа CH₂, CH₃ и др., а также количество и внутримолекулярные связи молекул метана CH₄ с другими элементами макромолекулы угля. Если представить каменный уголь в виде кристаллитов, имеющих определенный твердый каркас, то естественно, что они контактируют с фильтрационным объемом, представленным порами различного диаметра (10-100)·10⁻¹⁰м. Молекулы метана, встроенные в кристаллиты, должны получить определенную энергию активации, чтобы начать перемещение внутри макромолекулы угля и перейти в фильтрационный объем. Также можно рассматривать их внутреннюю твердотельную диффузию при наличии вакансий в кристаллической решетке и достаточной тепловой энергии. При невысоких температурах угольного пласта процесс твердотельной диффузии идет чрезвычайно медленно и никак не проявляется на газовыделении. Но если система получает определенную

энергию в виде механического импульса, то ее часть идет на разрушение кристаллитов, а другая часть-на увеличение кинетической энергии осколков разрушения, а при невозможности – на увеличение ее внутренней энергии, зависящей, согласно основных положений термодинамики, от внешних параметров и температуры. В этом случае возможно увеличение газовыделения из объема, содержащего разрушенный уголь.

Основная часть.

Основное уравнение, определяющее направленный перенос вещества (частиц) при неодинаковой его (их) концентрации, это уравнение Фика:

$$\vec{j}_N = -D \frac{dn}{dx}, \quad (1)$$

где D - коэффициент молекулярной диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $\frac{dn}{dx}$ - изменение концентрации частиц по оси x ; \vec{j}_N - вектор плотности потока, равный количеству частиц, проходящих через единицу площади, перпендикулярной оси x , в единицу времени.

Диффузия метана в угле происходит вследствие того, что концентрация свободного метана больше, чем число посадочных мест при его поверхностной адсорбции внутри порового пространства. Поскольку большая часть этого объема представлена крупными порами, то их диаметр не меньше длины свободного пробега. В этой связи коэффициент молекулярной диффузии D (1), характеризующий способность молекул газа проникать внутрь поровой структуры, может быть рассчитан по законам молекулярно-кинетической теории газа:

$$D = \frac{1}{3} \langle l \rangle \langle v \rangle, \quad (2)$$

$\langle l \rangle$ - средняя длина свободного пробега молекул диффундирующего газа;
 $\langle v \rangle$ - средняя арифметическая скорость молекул диффундирующего газа.

Применительно к условиям диффузии молекул метана через поровое пространство каменного угля коэффициент D можно рассчитать по формуле:

$$D = \frac{1}{3} \frac{kT}{\sqrt{2} d^2 \pi P} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M}}, \quad (3)$$

Из (3) следует, что численное значение средней арифметической скорости $\langle v \rangle$ зависит от температуры, но мы будем считать ее постоянной. Тогда коэффициент молекулярной диффузии метана D зависит только от концентрации молекулу n , которая будет определяться в зависимости от числа молекул метана, вышедших из внутренней структуры угля при ее разрушении внешними механическими силами.

Коэффициент молекулярной диффузии метана в поровом пространстве угля достигает больших значений при исходной малой концентрации метана, следовательно, большой длине свободного пробега молекулы.

Величина D , определяемая выражением (3), рассчитана для идеального газа. Для расчёта коэффициента молекулярной диффузии метана, выделяющегося в поры из отобранной пробы угля, заполненных воздухом, в работе [4] предлагается формула (4):

$$D = \frac{0,0435T^{\frac{3}{2}}}{P(V_1^{\frac{1}{2}} + V_2^{\frac{1}{2}})^2}, \quad (4)$$

где M_1, M_2 – молярные массы метана и воздуха; V_1, V_2 – удельные объемы газов.

Формула (4) учитывает, что диффузия идет при низких давлениях, а также то обстоятельство, что молекулы диффундирующего метана в узком паровом пространстве чаще сталкиваются не друг с другом и с молекулами воздуха, а со стенками поровых каналов.

Расчет коэффициента D из формулы (4) дает значения, превышающие для идеального газа при тех же давлениях примерно на два порядка. Это естественно, т.к. отбор пробы угля и ее частичное разрушение приводит к увеличению коэффициента проницаемости и замены в ряде случаев процесса диффузии на фильтрацию.

Коэффициенты молекулярной диффузии, рассчитанные по формулам (3) и (4), описывают процесс диффузии молекул метана после их перехода из связанного состояния в макромолекуле угля и перехода в свободное и последующего движения к открытой поверхности.

В твердом газоугольном растворе молекулы метана могут находиться либо в «бахроме» вследствие их поляризации и взаимодействия с полярными радикалами, либо в межплоскостном пространстве гексагональной структуры кристаллической решетки. Они представляют собой примеси в структуре решетки и в общем случае распределены равномерно. Если возникает градиент концентрации, то возникает поток через структуру угля. При этом каждая молекула должна обладать энергией, необходимой для преодоления потенциального барьера, созданного соседними атомами или молекулами. В этом случае локальные процессы, приводящие к повышению температуры, не могут служить причиной диффузионного потока освободившихся молекул метана, т.к. энергия тепловых колебаний КТ растет чрезвычайно медленно и даже при высоких T (порядка 1000К) составляет менее 1,0 эВ, а потенциальный барьер равен порядка 3 эВ для примесей по Френкелю. Тем не менее коэффициент диффузии зависит от температуры по выражению:

$$D = D_0 e^{-E_a/KT},$$

где E_a – энергия активации процесса твердотельной диффузии;

Твердотельная диффузия молекул метана в структуре твердого углеазового раствора может объясняться их колебаниями около своих положений равновесия и получения согласованного механического импульса, приводящего к разрыву внутренних связей. Тогда коэффициент молекулярной диффузии можно рассчитать по формуле

$$D = \nu a^2 e^{-E_a/KT}, \quad (5)$$

где ν – собственная частота колебаний молекулы в потенциальном токе. Ее величина для атомов может составить порядка 10^{14} Гц; a – межплоскостное расстояние, которое необходимо преодолеть молекуле, оно составляет поряд-

ка 10^{-10} м. Тогда диффузионный поток молекул метана в обычных условиях можно выразить следующим образом.

$$I_N = -va^2 \frac{dn}{dx} \quad (6)$$

Для активизации диффузионного процесса необходимо механическое воздействие.

Нами был проведен эксперимент по изучению газовыделения из угля. Для этого была взята проба угля из пласта Толмачёвский ш. Комсомолец, помещена в специальный стакан и определено количество газа, десорбированное за 2,5 часа при доставке пробы из шахты. Масса пробы составила 543 г. Выделившийся газ был выпущен в атмосферу. После этого было проведено несколько циклов механического разрушения угля, включающих 1 мин разрушения и 5 минут выдержки для затухания десорбционных процессов. После каждого цикла разрушения газ выпускался в атмосферу, а через 12 часов в стакане определялось избыточное давление, которое создавалось за счет диффузионных процессов.

По величине избыточного давления в стакане было рассчитано количество молей выделившегося за счет диффузии газа и рассчитан по формуле (1) коэффициент твердотельной диффузии, который составил $2,5 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$.

После механического разрушения пробы угля и диффузионных процессов выделилось еще v_2 молей газа. Закономерность выделения газа из пробы со временем описывается выражением типа (5).

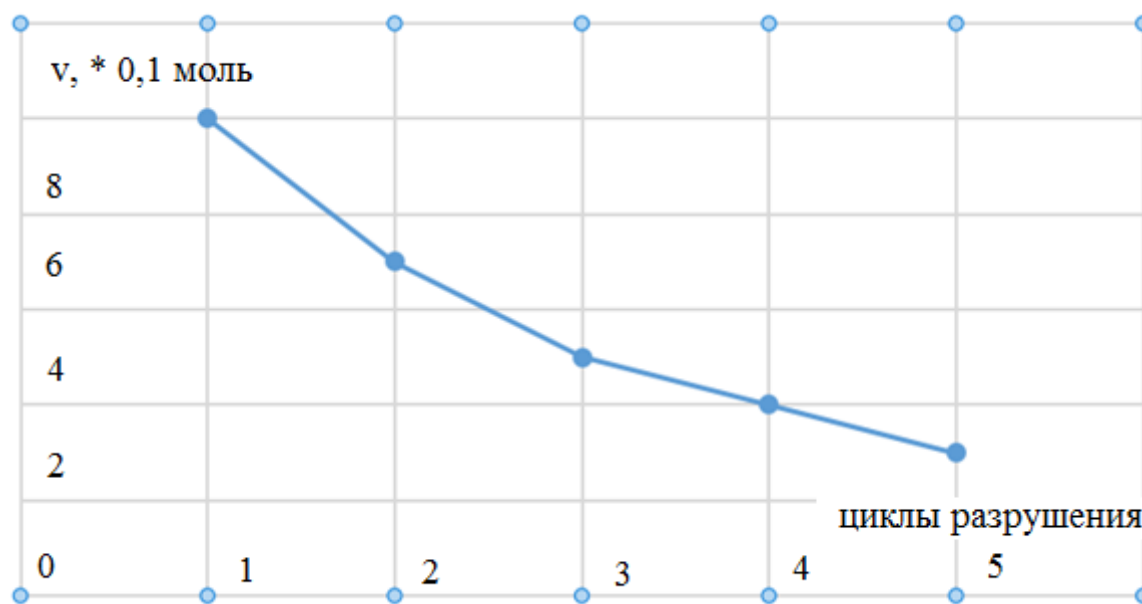


Рис.1. Зависимость количества выделившегося газа при каждом цикле разрушения

Таким образом, твердотельная диффузия в ненарушенном угле проявляется незначительно и только после механического разрушения начинается интенсивный поток молекул метана к обнаженной поверхности и выходу в поровое пространство угля, но увеличение газовыделения при этом не превышает $(0,5-1,0) \text{ м}^3/\text{т}$.

Список литературы:

1. Смирнов, В. Г. Исследования форм связи метана с угольной матрицей для совершенствования методик прогноза выбросоопасности [Текст] / В. Г. Смирнов, А. Ю. Манаков, В. В. Дырдин, Т. Л. Ким, С. А. Шепелева // Изв. Вуз. Горный журнал. - 2014. - № 1. - С. 128 - 136.
2. Алексеев, А. Д. Простая модель газугольных твердых растворов / А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, В. Е. Зайденбург, В. В. Сиполицкий // ХТТ. - 1993. - №1
3. Алексеев, А. Д. Метан угольных пластов. Формы нахождения и проблемы извлечения / Геотехническая механика. Межведомственный сборник научных трудов. - Вып. 87. - 2010. - : Днепропетровск, Украина. - с. 10-15.
4. Назарова, Л. А. Определение коэффициента диффузии и содержание газа в угле на основе решения обратной задачи // Назарова, Назаров, Г.Я. Полевщиков / ФТПРПИ. - 2012. - NS.- С.15-23.
5. Смирнов, В. Г. О влиянии форм связи метана с угольной матрицей на газодинамические явления, возникающие при подземной разработке угольных пластов / В. Г. Смирнов, В. В. Дырдин, З. Р. Исмагилов, Т. Л. Ким, А. Ю. Манаков // Вестник научного центра по безопасности работ в угольной промышленности. Научно-технический журнал. - Вып. 1. - 2017. - Кемерово : ООО «ВостЭКО». - С.34-41.