

PACS: 81.05.Rm, 62.50.-p

А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов

МОДЕЛИРОВАНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПОР ПО РАЗМЕРАМ ПРИ ДЕФОРМИРОВАНИИ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Институт физики горных процессов НАН Украины
ул. Р. Люксембург, 72, г. Донецк, 83114, Украина

Статья поступила в редакцию 13 ноября 2007 года

Предлагается метод расчета дифференциальной пористости среды при изменении внешней нагрузки. Подчеркивается необходимость учета критерия прочности для устойчивости микропор, определяющих соотношение фазовых состояний метана в угольном веществе.

Введение

Пористые материалы имеют широкое научно-техническое применение в различных областях производства. Пористость важно учитывать, поскольку она является коллектором газов и жидкостей и определяет не только физико-механические, но и электрические свойства [1,2] геоматериалов и других пористых сред. Однако традиционно учитывается только полная пористость m как отношение объема пор V_p к объему образца V ($m = V_p/V$) или к его массе M ($m' = V_p/M$) [3,4]. Значительный прогресс в описании процессов переноса в таких средах был сделан после введения понятий фрактальной геометрии и фрактального анализа [3,5].

В зависимости от метода определения пористости авторы получают различные виды распределения пор [4,6]. Ртутная порометрия часто не отражает истинную удельную поверхность и объем пор, поскольку атомы ртути при малых давлениях не могут проникнуть в каналы, диаметры которых не превышают 10 μm . При низкотемпературной адсорбции азота и аргона микропоры с размером ~ 0.5 nm остаются недоступными. Поэтому для измерения истинной плотности и внешней пористости наиболее подходит гелий [6].

При определении распределения пор по размерам в различных средах самыми надежными являются методы малоуглового рентгеновского (МУРР) и нейтронного (МУНР) рассеяния. Этими методами [7] было выполнено обширное исследование американских ископаемых углей, в котором показано существование фрактальности распределения дифференциальной пористо-

сти. Данные методы являются неинвазивными и определяют полную пористость: закрытую и открытую.

Цель настоящей работы – рассмотреть возможность моделирования пористости газонасыщенных материалов непосредственно из известной дифференциальной пористости при изменении внешней нагрузки на примере ископаемых углей.

В экспериментальных исследованиях принимается экспоненциальная зависимость пористости m' от нагрузки σ [4,8]. Однако при малых относительных изменениях σ эта зависимость может быть линеаризована [3].

Виды распределений дифференциальной пористости

От пористости ископаемых углей в значительной степени зависят физико-механические свойства и газоёмкость угольных пластов, что, в свою очередь, влияет на условия возникновения внезапных выбросов угля и газа в газоносных шахтах. Ранее была показана необходимость учета вида распределения пор по размерам для прогнозирования выбросоопасности угольных пластов [9]. Если плотность вероятности распределения пор по их радиусам имеет скейлингово-инвариантный вид

$$f(r) = Ar^{-B} \quad (1)$$

(где A – нормировочная константа), то возможно перейти к распределению пор по объемам [9]. В предположении их сферической формы получаем выражение для среднего объема поры

$$\bar{V}_p = \frac{B-1}{4-B} \pi \frac{4-B}{3} \left(\frac{4}{3}\right)^{\frac{2-B}{3}} r_{\min}^{B-1} \left(r_{\max}^{4-B} - r_{\min}^{4-B}\right). \quad (2)$$

Равенство (2) позволяет вычислить изменение среднего объема пор при известном показателе B из распределения (1). Действительно, из экспериментов по одноосному нагружению образца угля марки Т до 1.6 GPa [10] на основе МУРР показатель $B_0 = 3.95$ для образца в исходном состоянии и $B_1 = 4.56$ – после нагружения. Так как минимальный и максимальный размеры пор не изменились, из выражения (2) получаем $V_1/V_0 = 0.12$. При этом уменьшение среднего объема пор произошло в основном за счет уменьшения объема макропор.

С помощью (2) можно также решить задачу вычисления количества пор и их полного объема в заданном интервале радиусов $r_1 < r_2$. Согласно данным рентгеновского и нейтронного малоуглового рассеяния [7] нижняя граница размера пор в углях и горных породах определяется радиусом $r = 1$ nm. Поэтому мы задали весь интервал радиусов пор в пределах $1 < r < 10^4$ nm. Нижняя граница определяет размеры микропор, а верхняя – соответствует максимальным размерам макропор. Зададим интервал изменения размера пор. Предполагая их сферическую форму, получим распределение пор по радиусам в виде

$$\alpha_k = \frac{n_k}{N} = \frac{A}{B-1} \left(\frac{1}{r_{2,k}^{B-1}} - \frac{1}{r_{1,k}^{B-1}} \right).$$

Здесь индекс k относится к интервалу размеров пор. Индексы «2» и «1» соответствуют верхней и нижней границам данного интервала пор ($r_{1,k} < r < r_{2,k}$). Результаты вычислений для $B = 3.5$ показаны во втором столбце табл. 1.

Таблица 1
Характеристики пор различного масштаба для скейлингового распределения с показателем $B = 3.5$

Интервал размеров, нм	Относительное содержание α_k	Средний объем поры $v_{p,k}$, нм ³	Полный объем пор интервала в 1 м ³ $V_{p,k}$, 10 ⁴
1	2	3	4
1–5	0.982	3.1	9.3
5–10	0.0147	157	6.9
10–100	$3.15 \cdot 10^{-3}$	$5.4 \cdot 10^3$	51.2
100–1000	$1 \cdot 10^{-6}$	$5.4 \cdot 10^6$	162
1000–10000	$3.1 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{10}$	927

Средний объем поры в каждом интервале определяется из выражения для среднего значения случайной величины x , распределенной согласно плотности вероятности $f(x)$. Для объема сферической поры оно принимает вид

$$v_{p,k} = \int_{r_{1,k}}^{r_{2,k}} v f(v) dv = \int_{r_{1,k}}^{r_{2,k}} \frac{4\pi}{3} r^3 f(r) dr.$$

Последнее равенство сводится к формуле, используемой для вычисления значений среднего объема поры в каждом интервале, представленных в третьем столбце табл. 1.

$$v_{p,k} = (B-1) \left(\frac{r_{2,k}^{B-1} r_{1,k}^{B-1}}{r_{2,k}^{B-1} - r_{1,k}^{B-1}} \right) \left(r_{2,k}^{4-B} - r_{1,k}^{4-B} \right).$$

Четвертый столбец содержит значения объема порового пространства, заключенного в данном интервале размеров пор. Пористость среды может быть вычислена согласно выражению

$$V_p = \sum V_{p,k} = \sum n_k v_{p,k} = N \sum \alpha_k v_{p,k},$$

где суммирование проводится по всем интервалам разбиения размеров пор. При полной пористости $V_p = 0.116 \approx 0.12$ и общем количестве пор $N = 3 \cdot 10^{23} \text{ м}^{-3}$ имеем значения объемов пор в каждом интервале. Заметим, что данные табл. 1 не содержат сведений о молекулярных порах ($r < 1 \text{ нм}$), которые важны для общего содержания газа в пористых средах.

Из табл. 1 следует, что практически все количество пор содержится в интервале их размеров до 10 nm. Это означает, что большая часть их удельной поверхности будет определяться микропорами. Действительно, согласно [11] для цилиндрических пор, имеющих средний радиус \bar{r}_p , удельная поверхность (m^2/kg) определяется равенством

$$S = \frac{2.0 \cdot V_p}{\bar{r}_p} 10^5.$$

В случае сферических пор

$$S = \frac{3.0 \cdot V_p}{\bar{r}_p} 10^5,$$

где V_p – удельный объем пор в m^3/kg .

Поэтому удельная поверхность макропор пренебрежимо мала по сравнению с таковой микропор [11,12].

Поскольку геометрия пор может изменяться для углей различной степени метаморфизма [13], учет этого фактора представляется важным при вычислении пористости с изменением нагрузки. Одной из причин, которая может приводить к изменению наклона кривой зависимости дифференциальной пористости от размера (объема) пор, построенной в логарифмических координатах, может быть различное изменение объемов пор разной геометрии. Форма микропор, как правило, сферическая, в то время как открытые поры преимущественно являются более протяженными в одном измерении [2]. Часть трещин имеет щелевидную форму.

Поэтому два вида пор (сферические и цилиндрические) будут изменять свой объем в различной степени при изменении напряжений в горном массиве. С учетом закона Гука при изотропном сжатии имеем для относительного изменения объема сферических и цилиндрических пор соответственно:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = -\frac{3\Delta\sigma}{K}, \quad (3a)$$

$$\frac{\Delta V}{V_0} \cong -\frac{2\Delta\sigma}{E}, \quad (3б)$$

где E – модуль Юнга, $K = \frac{E}{3(1-2\nu)}$ – модуль всестороннего сжатия, ν – ко-

эффициент Пуассона.

Моделирование реального распределения пор возможно, если известно их относительное количество, определяемое видом распределения. На достаточно большом (до пяти порядков) интервале масштабов дифференциальная пористость геоматериалов описывается скейлинговым распределением [5]. Однако для некоторых экспериментальных данных предпочтительно описание пористости логарифмически нормальным распределением, или распределением Вейбулла [6] (рисунок).

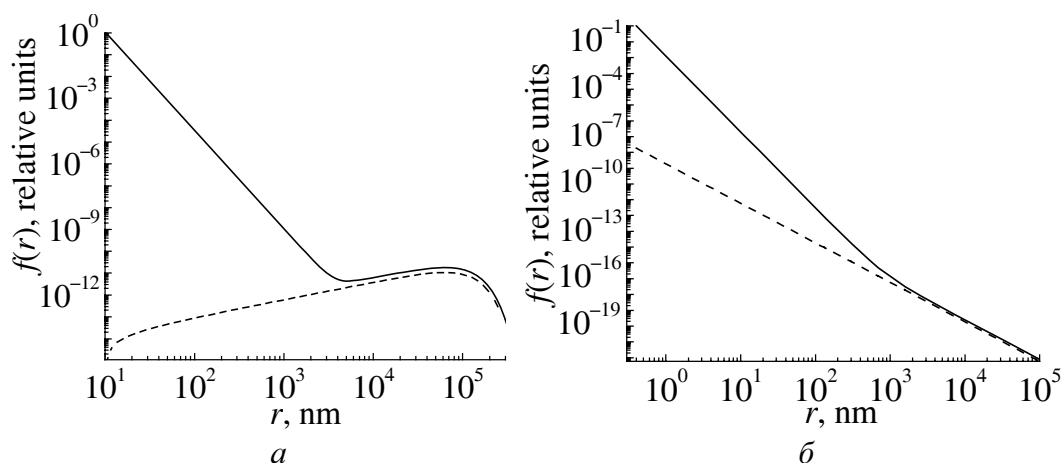


Рис. Совместное распределение (—) сферических и цилиндрических пор по радиусам. Для наглядности показано (---) распределение цилиндрических пор: *а* – Вейбулла, *б* – скейлинговое (для сферических пор принято скейлинговое распределение)

Условия равновесия газонаполненных пор

Для моделирования распределения пор по размерам в широком интервале их радиусов важно знать условие равновесия границы поры при внешней механической нагрузке.

В среде, находящейся в напряженном состоянии, существует нижний предел размеров пор. Для пустых сферических пор критический объем $V_p^* \approx \frac{32\pi}{3} \left(\frac{\gamma}{\sigma}\right)^3$ и радиус $R^* \approx \frac{2\gamma}{\sigma}$, где γ – удельная поверхностная энергия, σ – напряжение [14]. Изменение объема газонаполненной поры ΔV_p , обусловленное внутренним давлением P , составляет: $\Delta V_p = \left[2\pi(1+\nu)R^3P \right] / E$. Так как коэффициент Ламе $\mu = \frac{E}{2(1+\nu)}$, можно записать для относительного изменения объема

$$\frac{\Delta V_p}{V_0} = \frac{3P}{4\mu}. \quad (4)$$

Эта формула предполагает изменение относительного объема пор в равной степени при изменении газового давления независимо от размера поры, что не имеет физического смысла, хотя подобное утверждение принимается в теории упругости [4].

Однако если учесть, что внутреннее газовое давление является функцией размера поры, поскольку в равновесном состоянии $P = F_\sigma = \frac{2\gamma}{R}$, то справедливым будет равенство

$$\frac{\Delta V_p}{V_0} = \frac{3}{2} \frac{\gamma}{\mu R}, \text{ т.е. } \frac{\Delta V_p}{V_0} \propto \frac{1}{R}. \quad (5)$$

Величина γ имеет смысл поверхностного натяжения сферической поры (N/m) или эффективной поверхностной энергии (J/m^2). Важно знать эту величину, поскольку от нее зависит критическое значение поры, при котором происходит ее «залечивание» в твердом теле или «кавитация» в жидкости. При повышении внешнего давления радиус поры уменьшается, и за счет сил поверхностного натяжения она «схлопывается».

При рассмотрении равновесного состояния среды предельное значение размера поры определяется напряжением в угольном пласте на данной глубине.

Значение γ зависит от природы связей молекул или атомов, входящих в состав поверхности поры. При ван-дер-ваальсовых связях молекул в структуре поверхности поры угольного вещества $\gamma = 0.56$ N/m, при наличии водородных связей $\gamma = 1.02$ N/m [15]. Для дегазированного угля из экспериментов получено $\gamma = 2.5\text{--}4$ N/m [16].

Если при внешнем воздействии на пору ее объем изменится на $\Delta V_p/V = 0.01$, то при ван-дер-ваальсовом взаимодействии и $\sigma = 2$ МПа из формулы (5) получаем критический радиус $R^* = 450$ nm, что соответствует размеру макропор. Для пустой поры имеем $R^* = 560$ nm при той же нагрузке. Это означает, что не должно быть пор меньших размеров и они должны «залечиваться» при существующих значениях напряжений и газового давления в угольных пластах. Однако уголь содержит поры достаточно малых размеров, вплоть до 0.4 nm.

В реальных условиях при внешнем гидростатическом напряжении σ , давлении газа P и силе поверхностного натяжения γ выполняется равенство [15]:

$$4\pi R^2 \sigma + 8\pi \gamma R = 4\pi R^2 P, \quad (6)$$

из которого следует условие равновесия $\gamma = 0.5(P - \sigma)R$. Если пора пустая ($P = 0$), то получаем равенство $R = 2\gamma/\sigma$. Для наполненной газом поры равновесное значение радиуса

$$R = \left(\frac{2\gamma}{P - \sigma} \right). \quad (7)$$

Поэтому критическое значение радиуса для пустой и газонаполненной сферических пор может отличаться на порядок и более при равных прочих условиях. Следствием условия равновесия сил (6) является условие баланса газового давления в поре, поверхностного натяжения и внешней нагрузки в твердом скелете.

Для четырех размеров пор был вычислен вклад лапласовского давления в условие равновесия на границе. Для данных, представленных в табл. 1, принято $\sigma = 7$ МПа, $\gamma = 0.5$ N/m. Как видно из табл. 2, даже для достаточно большой поры с радиусом 10^2 nm равновесное газовое давление заметно превосходит напряжение твердого каркаса, т.е. $P \neq \sigma$. С учетом реального распределения пор по размерам равновесная концентрация метана в виде

Характерные значения для газонаполненных пор согласно условию равновесия (7)

Радиус поры, nm	1	10	100	1000
$2\gamma/R$, МПа	10^3	10	0.1	0.01
Давление газа в поре, МПа	1007	107	17	8
Объем поры, m^3	$4.19 \cdot 10^{-27}$	$4.19 \cdot 10^{-24}$	$4.19 \cdot 10^{-21}$	$4.19 \cdot 10^{-18}$
Количество молекул в поре*: равновесное предельное	14	$1.45 \cdot 10^4$	$1.87 \cdot 10^7$	$0.88 \cdot 10^{10}$
		$1.41 \cdot 10^4$	$1.41 \cdot 10^7$	$1.41 \cdot 10^{10}$

* Количество молекул в порах различного размера вычислено при $T = 300$ К из уравнения состояния газа Ван-дер-Ваальса

твердого раствора в их окрестности будет различной в зависимости от давления газа в закрытых порах. Поэтому должна происходить диффузия метана внутри твердой матрицы среды для достижения некоторой средней концентрации молекул метана. Действительно, концентрация твердого раствора C_g в окрестности газонаполненной поры в твердом теле пропорциональна давлению газа в поре [14]. Если P_g – давление газа в поре, то

$$C_g = \frac{P_g w_0}{kT} \delta, \quad (8)$$

где k – постоянная Больцмана, δ – растворимость, $w_0 = \left(\frac{h^2}{2\pi m k T} \right)^{3/2} Z^{-1}$ (Z – сумма по состояниям, h – постоянная Планка).

Условие равновесия и предел прочности среды

Следует также учитывать, что лапласовское давление работает против сил сцепления атомов твердой матрицы, и равновесное состояние сферических пор будет определяться пределом прочности материала матрицы. В зависимости от вида критерия прочности [17,18] можно вычислить критические размеры пустых или газонаполненных пор. В последнем случае необходимо учитывать, что равновесное газовое давление будет определяться пределом прочности на растяжение, которое на порядок меньше, чем предел прочности на сжатие.

Из [19,20] следует, что предел прочности на разрыв ненарушенных углей изменяется от 0.13 до 0.28 МПа в диапазоне напряжений до 10 МПа. Поэтому предельное значение γ определяется условием равновесия границы не заполненной газом поры в разгруженном состоянии массива. Равновесное давление газа в поре в исходном состоянии можно найти из равенства

$$P = (\sigma - \sigma_L) + \frac{2\gamma}{R}. \quad (9)$$

При глубине 500 м $\sigma - \sigma_L = 12.5 - 0.2 = 12.3$ МПа. Для $R = 10^{-9}$ м $2\gamma/R = 0.2$ МПа и давление газа в поре $P = 12.5$ МПа. Если $R = 10^{-5}$ м, то $P = 12.3$ МПа.

Различные варианты рассмотрения условия равновесия для углей в ряду метаморфизма показали, что реальные значения удельной поверхностной энергии должны находиться в диапазон $10^{-4} < \gamma < 10^{-3}$. Например, для пустой поры при $\gamma = 10^{-3}$ и $\sigma_L = 5$ МПа получаем предельное значение поры $R = 0.27$ нм. Поверхностная энергия не должна превышать значения $\gamma = 10^{-4}$ Дж/м², чтобы обеспечить устойчивость структуры вещества к растяжению. Тогда малые поры не будут «залечиваться», если в них нет газа.

При тех же условиях на глубине 500 м для сохранения равновесия поры $R = 0.27$ нм, содержащей молекулы метана, должно выполняться условие $P > \sigma - \sigma_L$ и равенство (9). Тогда $P = 14.9 \approx 15.0$ МПа. Из этой величины половина обеспечивается лапласовским давлением. В этом случае напряжение в поверхностном слое микропор существенно превосходит величину напряжения в объеме. Если $R \rightarrow \infty$, то $R \rightarrow (\sigma - \sigma_L)$. При максимальном размере пор $R_{\max} = 10^{-5}$ м $P = 7.5$ МПа.

В случае, когда внешняя нагрузка падает до атмосферного давления, предельно допустимый размер пор можно определить на основании (9) при $\sigma \rightarrow 0$. Получим минимально допустимый размер пор $R = 0.4$ нм. Более мелкие поры «закроются», что приведет к выходу газа, содержащегося в них. Его количество можно определить из следующих соображений.

Для изотермического процесса $P_0V_0 = PV$, где величины с индексами относятся к начальным значениям, получаем равенство, позволяющее вычислить давление в поре после деформации объема:

$$P = \frac{P_0}{1 \pm \frac{\Delta V}{V_0}}, \quad (10)$$

где знак «-» относится к процессу сжатия объема, а знак «+» – к уменьшению внешней нагрузки.

Тогда давление в поре будет получено, если воспользоваться формулами для равновесного давления газа в сферической (3а) или цилиндрической (3б) поре при изменении внешней нагрузки. Рассмотрим ситуацию, когда при снятии внешней нагрузки до 0.1 МПа показатель степени в распределении пор по размерам (1) не изменился и составляет $B = 3.5$. При этом все поры размером менее 0.4 нм «схлопнутся». Парциальное давление метана, который выделится во внешнее пространство из пор, имеющих радиусы в интервале 0.27–0.4 нм, определится из условия равновесия на границах пор в исходном состоянии (9) при удельной поверхностной энергии $\gamma = 10^{-3}$ Дж/м². Получаем $P = 19.7$ МПа для поры, имеющей радиус $R = 0.27$ нм, и $P = 17.3$ МПа при $R = 0.4$ нм. Для дальнейших расчетов воспользуемся минимальным из этих двух значений. Если зафиксировать в изотермическом процессе объем

$V = 1 \text{ м}^3$, то получим парциальное давление газа, вышедшего из объема пор при изотермическом процессе: $P = 2.9 \cdot 10^{-3} \text{ МПа}$. Напротив, если зафиксировать давление выделившегося газа $P = 10^5 \text{ Па}$, то получим объем $V = 0.29 \text{ м}^3$.

Заключение

Рассмотренный выше подход при вычислении пористости среды позволяет моделировать ее при изменении внешней механической нагрузки независимо от начального вида дифференциальной пористости. Условие равновесия на границе пор определяет вид распределения по размерам как в динамическом, так и квазистатическом вариантах изменения внешней нагрузки. В средах, где эти изменения сравнимы по величине с пределом прочности, условие равновесия газонаполненной поры следует модифицировать в соответствии с реальными физико-механическими свойствами твердого скелета пористой среды.

1. А.Ф. Булат, В.И. Дырда, Фракталы в геомеханике, Наукова думка, Киев (2005).
2. Y. Bernabé, A. Revil, Geoph. Res. Lett. **22**, 1529 (1995).
3. А.Б. Мосолов, О.Ю. Динариев, ЖТФ **57**, 1679 (1987).
4. Физикохимия газодинамических явлений в шахтах, Наука, Москва (1973).
5. A.P. Radlinsky, E.Z. Radlinska, M. Agamalian, G.D. Wignall et al., Phys. Rev. Lett. **82**, 3078 (1999).
6. Л. Лазаров, Г. Ангелова, Структура и реакции углей, Изд-во Болгарской АН, София (1990).
7. A.P. Radlinsky, M. Mastalerz, A.L. Hinde, M. Hainbuchner et al., Int. J. Coal Geology **59**, 245 (2004).
8. Ю.Ф. Васючков, ФТРПИ **1**, 91 (1985).
9. А.К. Кириллов, П.И. Поляков, Вісті Донецького гірничого інституту **3**, 17 (2005).
10. Т.А. Василенко, П.И. Поляков, В.В. Слюсарев, ФТВД **10**, № 3, 54 (2000).
11. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов, Мир, Москва (1973).
12. И.М. Петухов, А.М. Линьков, Механика горных ударов, Недра, Москва (1983).
13. В.Н. Саранчук, К.Е. Ковалев, Г.П. Темерова и др., в сб. науч. тр.: Структура и свойства угля в ряду метаморфизма, Наукова думка, Киев (1985), с. 108.
14. П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин, Поры в твердом теле, Энергоатомиздат, Москва (1990).
15. В.А. Бобин, Геотехническая механика **17**, 56 (2000).
16. В.А. Бобин, Б.М. Зимаков, В.Н. Одинцев, ФТПРПИ **5**, 52 (1989).
17. Л.В. Миркин, в кн.: Введение в теорию дислокаций, Изд-во МГУ, Москва (1968).
18. Введение в механику скальных пород, Пер. с англ. под ред. Х. Бока, Мир, Москва (1983).
19. А.Э. Петросян, Б.М. Иванов, в кн.: Основы теории внезапных выбросов угля, породы и газа, Недра, Москва (1978).
20. М.И. Большинский, Б.А. Лысыков, А.А. Каплюхин, Газодинамические явления в шахтах, Вебер, Севастополь (2003).

A.D. Alexeyev, T.A. Vasylenko, A.K. Kirillov

SIMULATION OF PORE SIZE DISTRIBUTION UNDER THE DEFORMATION OF POROUS MATERIALS

A method is proposed to calculate differential porosity of the medium with external load change. It is stressed that the strength criterion for the stability of micropores defining the ratio of methane phase states in coal substance should be taken into account.

Fig. Joint distribution (—) of spherical and cylindrical pores by radii. For clearness, in pairs (---), distribution of cylindrical pores: a – Weibull, δ – scaling (the scaling distribution is taken for spherical pores)