

PACS: 62.20.Dc, 76.60.-k

Г.П. Стариков, Т.А. Василенко, Н.И. Волошина,  
З.Г. Пастернак

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ДИФФУЗИОННОГО ПРОЦЕССА МЕТАНА –  
ХАРАКТЕРИСТИКА ГЕОМЕХАНИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ  
УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

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

Статья поступила в редакцию 12 августа 2003 года

*Разработана методика расчета коэффициента диффузии и энергии активации. Проведены эксперименты и рассчитаны величины этих параметров по экспериментальным данным. С использованием результатов по десорбции метана получены коэффициенты диффузии для каждой схемы нагружения и определена энергия активации выхода метана из угля  $E$ . Показано, что величина  $E$  существенным образом зависит от механизма разрушения угля, обеспечивающего условия перехода закрытых пор в трещины.*

По мере увеличения глубины разрабатываемых пластов и интенсификации его добычи, растут число и сила различных газодинамических и динамических явлений – внезапных выбросов угля и газа, взрывов метана, обрушений и т.д. Последствия этих явлений катастрофичны, а физическая природа до сих пор не до конца ясна. Как правило, внезапные выделения происходят на пластах с высоким содержанием метана и при наличии слоев или отдельных линз в пласте «препарированного», т.е. перетертого, измельченного угля, обладающего значительно пониженной механической прочностью.

Кинетика выделения метана из угольного пласта и участие его в газодинамических явлениях зависят от множества природных и техногенных факторов: количества газа в пласте, количественного распределения его между различными фазовыми состояниями, пористости (открытой и закрытой), скорости разгрузки горного массива, газопроницаемости пласта и пр. Каждый из перечисленных факторов в большей или меньшей степени характеризует этот процесс, но определяют его, в основном, диффузионные параметры угольного вещества. Поэтому целью данной работы было создание методики определения коэффициента диффузии и энергии активации, а также расчет этих параметров по экспериментальным результатам.

### 1. Диффузионные параметры и пористость угольного вещества

Для определения диффузионных параметров рассмотрим выделение метана из пласта пористого угольного вещества. Ввиду того, что уголь имеет весьма сложную трещиновато-поровую структуру, в нем одновременно протекают, по меньшей мере, два процесса массопереноса: твердотельная диффузия и фильтрация [1,2]. Поэтому процесс перемещения молекул метана в угле описывается эффективным коэффициентом диффузии метана в пористом угольном веществе  $D_{\text{eff}}$  [3]:

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{1 + \gamma/v}, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – пористость угля;  $v$  – растворимость метана в угле;  $D$  – коэффициент твердотельной диффузии. Из анализа формулы (1) следует, что большое влияние на процесс диффузии оказывает пористость углей, в частности объем пор и их тип. Поровая емкость характеризуется размером и числом пор. Поры углей, как и прочих твердых веществ, подразделяются на два класса: открытые – полости или каналы, связанные с внешней поверхностью твердого тела, и закрытые – не связанные с внешней поверхностью [4].

Открытые поры системой трещин и прочих каналов соединяются с внешней поверхностью угольного образца, что позволяет различным жидкостям и газам достаточно быстро проникать внутрь угольной массы и столь же быстро покидать ее. Закрытая пористость ископаемых углей определяется системой полостей различных размеров и конфигураций, не связанных транспортными каналами с внешней поверхностью угольного образца. Поступление в такие полости (или эвакуация из них) молекул газа, например метана, может осуществляться исключительно путем твердотельной диффузии, что обуславливает существенную продолжительность этого процесса.

Результаты экспериментов по определению объема открытых и закрытых пор на 24 пробах ископаемых углей с выходом летучих  $V^{\Gamma} = 4.5\text{--}40\%$  приведены на рис. 1 [5].

Анализ представленных зависимостей показывает, что в углях марки Д ( $V^{\Gamma} = 38\text{--}42\%$ ) основной вклад в общий объем пор дают открытые поры, а с ростом степени метаморфизма начинает преобладать закрытая пористость, которая у антрацитов достигает в среднем 90%. Следует отметить, что у уг-

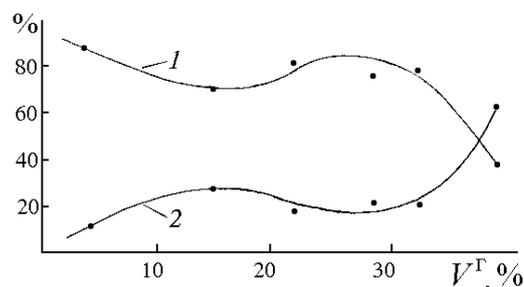


Рис. 1. Зависимость отношения закрытой (кривая 1) и открытой (кривая 2) пористости к общей от выхода летучих

лей с выходом летучих 22–32%, которые являются наиболее выбросоопасными, объем закрытых пор в среднем в 4.5 раза больше, чем открытых. По-видимому, степень заполнения этого объема пор и определит склонность

угольных пластов к газодинамическим явлениям при выполнении соответствующих условий деформирования.

## 2. Методы определения энергии активации

В ходе изучения кинетики диффузии азота и метана при различных температурах установлена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии в угле от температуры [6]:  $D = D_0 \exp(-E/k_b T)$ . Здесь  $E$  – энергия активации диффузионного процесса;  $D_0$  – предэкспоненциальный множитель, величина которого зависит от свойств как поглощаемого вещества (газа), так и поглопителя (угля),  $m^2/s$ . Конечно, температурная зависимость коэффициента диффузии носит более сложный характер. Изменение величины  $D$  определяется также пористостью образца, растворимостью метана в угле, наличием в последнем микроканалов. Растворимость, в свою очередь, зависит от температуры. Однако рассматриваемый нами параметр  $D$  является эффективным коэффициентом диффузии, в котором в большей или меньшей степени учитываются эти факторы.

Энергия активации  $E$  определяет скорость протекания термоактивированного процесса при заданной температуре. Величина  $E$  может весьма существенно зависеть от внешних параметров, определяющих состояние тела: механических напряжений, влажности, напряженности электрического поля и т.д.

Значения  $E$  растут с увеличением размера адсорбированных молекул в соответствии с убыванием диаметра пор [7]. По значению энергии активации, необходимой для осуществления диффузии данного адсорбата при определенной температуре, можно судить о наличии и об относительном количестве микропор молекулярных размеров. Эти микропоры, а точнее их отверстия и сужения, обуславливают явление активированной диффузии. Диаметры отверстий и сужений должны быть  $\sim 0.5$  nm, а диаметры самих микропор могут быть существенно больше. Высокие значения  $E$  в каменных углях средней степени метаморфизма указывают на то, что в них самое большое относительное количество таких сужений и малых отверстий микропор.

Наиболее распространены два метода экспериментального определения энергии активации [8]. Один из них заключается в измерении скорости диффузии при различных температурах, другой – основан на измерении чувствительности скорости термоактивированного процесса к малым изменениям температуры  $\delta T$  (при фиксированных значениях остальных параметров). Определение энергии активации и анализ ее зависимости от внешних параметров дает информацию о физической природе элементарных процессов, лежащих в основе термоактивации.

### 2.1. Низкотемпературный метод определения энергии активации

Этот метод реализуется путем снятия температурной зависимости спектров ЯМР газонасыщенных угольных образцов.

Форма линии спектров ЯМР зависит от химического строения, структуры и физического состояния исследуемого вещества и характеризует процесс изменения энергии поглощения вблизи резонанса. Чаще всего регистрируется не сама линия поглощения, а ее первая производная по напряженности по-

ля. Это позволяет с достаточной степенью точности разделять резонансные линии одного типа ядер, но находящихся в различных агрегатных или энергетических состояниях, например в системе уголь–метан–вода.

Основными параметрами сигнала ЯМР являются: площадь сигнала  $S$ , пропорциональная числу исследуемых ядер в единице объема вещества; ширина линии  $\Delta H$ , равная расстоянию между максимумами на спектре первой производной линии поглощения в единицах поля (А/м):  $\Delta H = 3/4\gamma\hbar R^{-3}$  (где  $\hbar$  – постоянная Планка,  $R$  – расстояние между ядрами,  $10^{-10}$  м); второй момент  $(\Delta H)^2$ , равный среднему квадрату ширины сигнала относительно центра резонансной линии,  $\text{Oe}^2$ :

$$(\Delta H)^2 = \frac{6}{5}(I + 1)I g^2 \mu_0^2 N^{-1} \sum_i \sum_{k+i} R_{ik}^6,$$

где  $I$  – спин ядра,  $g$  – ядерный  $g$ -фактор,  $\mu_0$  – ядерный магнетон,  $R_m$  – среднее расстояние между резонирующими ядрами,  $10^{-10}$  м.

Из температурной зависимости спектров ЯМР можно рассчитать: энергию активации молекулярного движения (потенциального барьера для диффузии) [9]  $U_0 = 155.4T_n$  (J/mol) (где  $T_n$  – температура середины кривой изменения  $\delta H$  от температуры, К) и коэффициент диффузии  $D = D_0 \exp(-U_0/kT)$  (где  $D_0$  – постоянная для рассматриваемой системы).

## 2.2. Метод определения энергии активации путем измерения скорости диффузионного процесса при различных температурах

В основу этого метода расчета положен принцип определения количества метана в газонасыщенных образцах угля двух фракций в процессе десорбции метана методом ЯМР. Расчетная формула для коэффициента диффузии имеет вид

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

где  $R_{1,2}$  – размер фракций угля, м;  $v$  – растворимость метана в угольном веществе;  $\mu$  – пористость угля (открытая и закрытая);  $t$  – время десорбции, с;  $Q_{1,2}$  – относительное изменение количества метана за время десорбции, со-

ответствующее каждой фракции  $Q_{1,2} = \frac{W_{\text{ср. исх}} - W_{\text{ср}}(t)}{W_{\text{ср. исх}}}$  ( $W$  – вес угольных

фракций с учетом газонасыщенности).

Расчет энергии активации диффузии метана из угля производится по формуле

$$E = 2.38R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \lg \frac{D_1}{D_2}, \quad (3)$$

где  $T_1, T_2$  – температуры, при которых определяются соответственно  $D_1$  и  $D_2$  ( $T_1 = 291\text{--}298$  К;  $T_2 = 313\text{--}318$  К);  $R$  – универсальная газовая постоянная, J/(mol·K).

Были проведены эксперименты по определению коэффициента диффузии и энергии активации диффузионного процесса на угле марки К пласта  $m_3$  15 западной лавы шахты им. А.Ф. Засядько. Измерения осуществляли на угольных образцах размером  $60 \times 60 \times 60$  mm, подвергшихся деформированию на установке трехосного нагружения по трем различным схемам. Первая схема моделировала всестороннее сжатие, параметры нагружения:  $\sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3 = k\gamma H$ ,  $k = 2-5$ . Разрушение образца при этом не происходило. Вторая схема моделировала разрушение сдвигом,  $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$ , где  $\sigma_1 = k\gamma H$ ,  $\sigma_2 = \sigma_1/2$ ,  $\sigma_3 = \sigma_{пр}$ . Третья схема соответствовала разрушению с послойным отрывом,  $\sigma_1 = \sigma_2 > \sigma_3$ ,  $\sigma_1 = k\gamma H$ ,  $\sigma_3 = \gamma H$  и последующий сброс  $\sigma_3$  до нуля.

После этого с каждого угольного образца отбирали две фракции с размером частиц 0.25–0.5 mm и 2–2.5 mm массой не менее 10 g. Отобранные частицы угля высушивали в течение 60 min при температуре 105°C с контролем качества высушивания по спектрам ЯМР. Высушенные фракции помещали в емкости высокого давления, которые герметизировали, а затем вакуумировали при давлении  $10^{-4}$  МПа. Образцы насыщали метаном при давлении 10 МПа в течение 144 h. После извлечения угольных фракций определяли потерю массы  $Q$  из каждой фракции угля. На рис. 2 представлены типичные зависимости десорбции метана из двух фракций при температуре 25°C.

Аналогичные кривые получали и при 50°C. Отличие заключалось только в исходном количестве метана в угольных фракциях и скорости потери массы. Используя результаты по десорбции метана, рассчитывали коэффициенты диффузии для каждой схемы нагружения и определяли энергию активации выхода метана из угля (рис. 3).

Анализ полученных результатов показывает, что в угольных фракциях после гидростатического нагружения энергия активации в интервале времени 25–30 min возрастает в среднем с 11 до 14 kJ/mol и определяется фактически исходным балансом открытых–закрытых пор согласно рис. 1. Для угольных фракций после их разрушения сдвигом отмечен рост энергии активации в среднем в 1.4 раза в интервале времени 50–350 min, что свидетельствует о разрушении части закрытых пор. Наибольшие изменения энергии активации наблюдаются при разрушении угольного образца отрывом, что связано с увеличением доли открытой пористости за счет превращения части пор в трещины.

Согласно общей теории упругости [11] критический размер поры, выше которого развивается описанная неустойчивость, определяется при данном изменении давления  $\Delta P = 1 - P/P_0$  условием:

$$L_{ср} = L_0/\Delta P^2. \quad (4)$$

Здесь  $L_0$  – некоторая постоянная размерности длины, зависящая от характеристик среды и включающая ее упругие модули и поверхностное натяжение [10,11];  $P$  – внешнее давление;  $P_0$  – текущее давление внутри угольного образца.

Анализ формулы (4) показывает, что с ростом  $\Delta P$  в процесс образования новых трещин вовлекаются все более мелкие закрытые поры. При этом выполняются два противоположно направленных процесса. С одной стороны, число трещин нарастает, а среднее расстояние между ними соответственно падает. Это должно способствовать связыванию ими пор в единый кластер. С другой стороны, поскольку в трещины в первую очередь превращаются наиболее крупные поры, средний размер остающихся пор снижается. Результаты, представленные на рис. 3 (кривая 3), подтверждают вышесказанное. В течение первых 70 мин энергия активации минимальна, поскольку она определяется диффузией метана из сформировавшейся системы трещин. В дальнейшем энергия активации возрастает и становится выше, чем у угольных фракций после разрушения сдвигом, что свидетельствует об уменьшении среднего размера оставшихся пор.

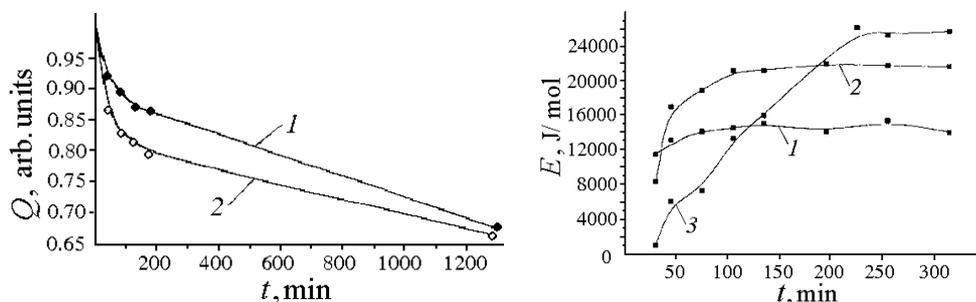


Рис. 2. Десорбция метана из угольных частиц: 1 –  $R = 2-2.5$  mm, 2 –  $R = 0.25-0.5$  mm

Рис. 3. Изменение энергии активации выхода метана во времени в зависимости от схемы деформирования угля: 1 – гидростатическое сжатие, 2 – разрушение сдвигом, 3 – разрушение отрывом

Таким образом, энергия активации выхода метана из угля и участие его в газодинамических явлениях существенно зависят от механизма разрушения угля, обеспечивающего условия перехода закрытых пор в трещины. В целом, учитывая результаты моделирования различных видов напряженно-деформированного состояния угольного массива, можно прогнозировать геомеханические условия, в которых находится угольный массив в данный момент времени, определяя диффузионные параметры лабораторным способом по предлагаемым выше методикам, разработанным в Институте физики горных процессов НАНУ.

Авторы выражают благодарность д.т.н., проф., акад. АГН А.Д. Алексееву за активное участие в обсуждении полученных результатов.

1. В.С. Веселовский, Угольные и графитовые конструкционные материалы, Наука, Москва (1966).
2. А.А. Агроскин, Физика угля, Недра, Москва (1965).
3. А.Д. Алексеев, Е.Р. Feldman, Т.А. Vasilenko, Fuel 79, 939 (2000).
4. Z. Weishauptova, J. Medek, Fuel 77, 71 (1998).
5. А.Д. Алексеев, Т.А. Vasilenko, Е.В. Ulyanova, Fuel 78, 635 (1999).

6. Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева, Поверхность № 2, 69 (1999).
7. A. Nodzensky, Fuel 77, 11 (1998).
8. Термически активированные процессы в кристаллах, А.Н. Орлов (ред.), Мир, Москва (1973).
9. Дж. Уо, Э.И. Федин, ФТТ 4, 2233 (1962).
10. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Статистическая физика, Ч. 1, Наука, Москва (1986).
11. Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц, Теория упругости, Наука, Москва (1965).

*G.P. Starikov, T.A. Vasilenko, N.I. Voloshina, Z.G. Pasternak*

#### THE ENERGY OF METHANE DIFFUSION ACTIVATION AS A CHARACTERISTIC OF THE GEOMECHANICAL STATE OF COAL SEAMS

A procedure for calculation of diffusion coefficient and activation energy has been worked out. Experiments have been done and values of the above parameters have been calculated by using the experimental data. With the help of data on methane desorption the diffusion coefficients have been estimated for every loading scheme, the activation energy of methane release  $E$  from the coal has been determined. The value of  $E$  is shown to be highly dependent on the mechanism of coal fracture, which creates conditions for substitution of the closed pores by cracks.

**Fig. 1.** Dependence of the ratio of closed (curve 1) and open (curve 2) porosities to the total one on volatile-matter yield

**Fig. 2.** Methane desorption from coal particles: 1 –  $R = 2-2.5$  mm, 2 –  $R = 0.25-0.5$  mm

**Fig. 3.** Changes in activation energy for methane yield, in time, depending on the scheme of coal deformation: 1 – hydrostatic compression; 2 – shearing failure; 3 – rupture failure