

PACS: 91.60.Np, 91.60.Tn

Г.П. Стариков, В.М. Юрченко, Т.Н. Мельник,
О.Г. Худолей, А.В. Кравченко

АКТИВАЦИЯ ДИФфуЗИИ МЕТАНА В УГЛЕ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ИЗМЕНЯЮЩИХСЯ МЕХАНИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПЛАСТА

Институт физики горных процессов, Донецк

Статья поступила в редакцию 26 июня 2019 года

Проведен анализ зависимости эффективной энергии активации диффузии метана в угле от термодинамических и механических параметров угольного массива. Предложено обоснование метода прогнозирования выбросоопасности пласта по изменению эффективного коэффициента диффузии метана.

Ключевые слова: метан, уголь, энергия активации диффузии, коэффициент диффузии

Массоперенос метана в угольном веществе приобретает особые характеристики вследствие того, что структура угля представляет собой крайне сложную комбинацию участков твердотельного вещества, разных по физико-механическим и химическим параметрам, и развитой системы закрытых и открытых пор (т.е. фильтрационных каналов). Метан, содержащийся в твердом теле в виде раствора, в результате процесса диффузии переходит в идеальный газ, накапливающийся в пространстве пор и каналов и перемещающийся в них благодаря фильтрации. Часть метана сосредотачивается на поверхности пор и каналов в адсорбированном виде. Поэтому адекватное описание процесса переноса метана в угле, направленное в первую очередь на достоверное отображение формирования потенциально выбросо- и взрывоопасных концентраций метана в угольном веществе и призабойном пространстве, требует вовлечения большого числа термодинамических и физико-механических параметров.

Основные соотношения

Ключевым параметром, характеризующим скорость переноса и накопления метана, является коэффициент диффузии. С точки зрения термодинамики в наиболее общем виде данный параметр прямо пропорционален производной химического потенциала диффундирующего вещества по концентрации [1]:

$$D \sim \left(\frac{\partial \mu}{\partial c} \right)_T, \quad (1)$$

где μ – химический потенциал метана, c – его концентрация.

В общем случае коэффициент диффузии зависит от температуры и концентрации, но, как правило, при небольшой концентрации зависимостью от нее пренебрегают. Для большинства практически значимых задач данное приближение оказывается достаточным.

Коэффициент диффузии метана в твердом теле в соответствии с кинетической теорией Френкеля записывается в классической форме закона Аррениуса

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2)$$

где E_a – энергия активации диффузии, k_B – константа Больцмана, T – температура. Предэкспоненциальный множитель $D_0 = \delta^2 / (6\tau)$, где δ – длина элементарного перемещения в твердом теле, τ – период колебания атома в междоузлии (временной промежуток между элементарными скачками, которые и составляют процесс твердотельной диффузии). Энергия активации E_a связана с межатомными силами связи в твердом теле. Попытки соотнести величину энергии активации с другими свойствами твердого тела и установить возможность ее вычисления (найти соотношение между возможными типами перемещения атомов в решетке – перемещением по междоузлиям, обменом мест и др.) делались многими авторами, однако полученные ими формулы справедливы лишь для какого-то определенного механизма диффузии. В реальной ситуации одновременно могут действовать не один, а несколько механизмов, поэтому, как правило, параметры D_0 и E_a устанавливают экспериментально и зачастую их считают константами.

Параметры горного массива и их влияние на энергию активации диффузии метана

Призабойная часть угольного массива, формирующаяся при ведении очистных и подготовительных работ, находится в условиях предельного напряженного состояния $\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3$, где $\sigma_1 = k\rho gH$, $\sigma_2 = \frac{\nu}{1-\nu} k\gamma H$, $\sigma_3 = \sigma_s$ – механические напряжения по трем осям. Здесь k – коэффициент концентрации напряжений, ρ – плотность угля, g – ускорение свободного падения, H – глубина залегания пласта, ν – коэффициент Пуассона, σ_s – прочность угля на сжатие. Устойчивость этой конфигурации соблюдается при $A_0 = A_f$, где A_0 – энергия изменения объема, A_f – энергия изменения формы. При $A_f / A_0 \geq 2$ угольный массив разрушается.

В момент разрушения энергия формоизменения затрачивается на прирост трещиновато-пористой структуры системы уголь–газ. Такой же эффект дос-

тигается при взрывных работах, вызывающих ударную адиабату. Но эти два события непосредственно влияют и на величину эффективной энергии активации диффузии E_{eff} и нуждаются в соответствующем учете. Оценка изменения энергии активации диффузии метана с учетом энергии формоизменения и ее влияния на газодинамику угольного массива показывает, что выбросы угля и газа могут реализовываться при более низких значениях E_{eff} , чем это обычно предполагается.

Влияние на коэффициент диффузии D механических характеристик твердого тела можно учесть феноменологически, путем введения эффективной энергии активации диффузии, зависящей от некоей эквивалентной температуры T_{eq} , вычисляемой из равенства относительного увеличения объема твердого тела при растяжении и нагреве [2]:

$$\delta V = \alpha_V T = (1 - 2\nu)\varepsilon. \quad (3)$$

Здесь α_V – коэффициент объемного расширения, ε – деформация. Тогда

$$T_{\text{eq}} = \frac{1 - 2\nu}{\alpha_V} \varepsilon, \quad (4)$$

$$E_{\text{eff}} = \frac{E_a}{1 + \frac{T_{\text{eq}}}{T}}, \quad (5)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B(T + T_{\text{eq}})}\right). \quad (6)$$

Авторы [2] отмечают, что для типичных металлов и сплавов эквивалентные деформационные изменения при механическом нагружении требуют на порядок меньших энергетических затрат, чем при нагреве. Следовательно, механическая активация диффузии реализуется значительно легче, чем температурная благодаря понижению уровня потенциального барьера для элементарного акта диффузии: $E_{\text{eff}} < E_a$. Тепловой эквивалент механической деформации $q = 2(1 - 2\nu)\varepsilon Q$ возрастает с увеличением деформации (Q – энергия сублимации атомов из твердой фазы). При предельной деформации $\varepsilon_{\text{lim}} = (1 - 2\nu)^{-1}$ тепловой эквивалент будет равен Q , потенциальная энергия приблизится к Q , т.е. при очень больших упругих деформациях состояние твердого тела приблизится к предельному, сопоставимому с газообразным состоянием. При этом диффузионная подвижность атомов может резко увеличиться, приближаясь к диффузии в газообразном состоянии.

Коэффициент диффузии при деформации вырастет в β раз:

$$\beta = \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T} \frac{T_{\text{eq}}}{(T + T_{\text{eq}})}\right). \quad (7)$$

Расчет показывает, что при характерных для угля значениях коэффициента Пуассона $\nu \approx 0.4$, предельной деформации при растяжении $\varepsilon \sim 0.01$ и $\alpha_V \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [3] эквивалентная температура составляет около 200 К. При этом E_{eff} составит $\sim 60\%$ от исходной величины. При исходной энергии активации $\sim 30 \text{ kJ/mol}$ [4] коэффициент диффузии может максимально увеличиться в 120 раз. Соответственно возрастет и плотность диффузионного потока молекул метана в угольном веществе $j(x, t)$, перемещающихся по направлению к поверхности, т.е. число молекул, пересекающих единичную площадь за единицу времени, так как

$$\mathbf{j}(x, t) = -D\nabla c(x, t). \quad (8)$$

В угольном массиве зона добавочных напряжений вокруг выработки распространяется от ее контура на ширину порядка нескольких метров (3–20 м) [5]. Деформации растяжения подвергаются стены выработки. Их дегазация путем фильтрации начинается непосредственно в момент вскрытия и на момент начала работ происходит уже в установившемся режиме, интенсивность которого определяется в основном твердотельной диффузией [3]. Ускоренное (по сравнению с обычным уровнем) метановыделение вследствие увеличения коэффициента диффузии может быть признаком приближения к будущему разрушению массива и выбросу угля.

Интенсифицированное перемещение метана из массива будет в данном случае начинаться с определенной толщины от выработанного пространства, поскольку непосредственно прилегающая к нему небольшая зона может быть к тому времени уже частично дегазирована. Время, необходимое для диффузионного перемещения метана *в твердом растворе* с момента увеличения деформации растяжения (с глубины 1 см), составит около 10^{10} s , т.е. около 30 лет (при исходном твердотельном коэффициенте диффузии $D \sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$, возросшем до $10^{-13} - 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$). Поэтому естественно предположить, что повышение коэффициента твердотельной диффузии пусть даже на несколько порядков оказывает влияние только на интенсификацию переноса молекул метана на микроскопические расстояния, к примеру, до ближайшей поры или трещины (при этом время переноса уменьшается на 1–2 порядка и составляет не десятки минут, а доли минуты). Дальнейший массоперенос происходит не путем твердотельной диффузии, а в соответствии с иными механизмами.

Механизмы диффузии метана в угле

В работе [6] анализ термической активации диффузии метана в угле по аналогии с методом, изложенным в [2], был применен для описания обобщенной эффективной диффузии, которую нельзя интерпретировать как диффузию молекул метана, растворенных в твердом теле. Скорее речь идет о термической активации перемещения метана по системе микро- и макро-

скопических пор и каналов. Поскольку ширина каналов может быть различной, нельзя исключать одновременной реализации обоих механизмов – Кнудсена и Пуазейля.

Течение Кнудсена описывается линейными уравнениями той же формы, что и для диффузии в твердом теле (почему часто и называется кнудсеновской диффузией), только коэффициент кнудсеновской диффузии сравним с коэффициентом самодиффузии газа. Расчет коэффициента самодиффузии легко произвести в случае идеального газа [1] (а метан в угольном веществе вполне можно считать таковым):

$$D_{\text{self}} = \frac{1}{3} l \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}, \quad (9)$$

где l – длина свободного пробега молекулы метана, m – масса молекулы. Коэффициент кнудсеновской диффузии отличается тем, что вместо длины свободного пробега стоит меньшая величина – диаметр канала d ($\sim 10^{-7}$ – 10^{-6} м):

$$D_f = \frac{1}{3} d \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}}. \quad (10)$$

Таким образом, коэффициент кнудсеновской диффузии зависит от температуры значительно слабее, поскольку зависимость корневая, а не экспоненциальная. Повышение эквивалентной температуры на 200 К приведет к увеличению коэффициента данного вида диффузии в 1.3 раза, повышение на 1000 К – в 2 раза.

Диффузия в порах и каналах будет приближаться к диффузии в газовой фазе, когда средняя длина пробега диффундирующих молекул меньше радиуса пор, т.е. в случае молекулярной диффузии. Коэффициент молекулярной диффузии обратно пропорционален давлению. Поскольку в нормальных условиях величина средней длины пробега молекул имеет порядок 10^{-7} м, в порах, превышающих этот размер, будет преобладать молекулярная диффузия [7].

Коэффициент молекулярной диффузии газа имеет вид [8]:

$$D_m = \frac{2}{3} \left(\frac{kT}{\pi m} \right)^{1/2} \frac{kT}{\pi d_m^2 P}, \quad (11)$$

где d_m – диаметр молекулы метана, P – давление.

Ввиду более выраженной температурной зависимости увеличение эквивалентной температуры на 200 К приведет к росту коэффициента молекулярной диффузии в 2.2 раза, увеличение на 1000 К – в 9 раз.

Экспериментальные результаты (увеличение коэффициента диффузии в 4–12 раз в момент выброса [6]) больше соответствуют именно температурной зависимости молекулярной диффузии, чем твердотельной (более чем в 100 раз). Но вне зависимости от механизма процесса они могут быть использованы для прогнозирования поведения выбросоопасных пластов.

Результаты расчета и сравнение с экспериментом

В выполняемых лабораторных экспериментах по дегазации угля, на основании которых и производятся оценки коэффициента диффузии метана в угольном веществе, невозможно достоверно разграничить вклады, вносимые каждым из механизмов диффузии. Поэтому все приводимые результаты справедливы при использовании некоторого эффективного суммарного коэффициента [6], зависящего от структуры пласта и его физико-механических свойств. Соответственно удобно использовать эффективную энергию активации массопереноса в качестве единого суммарного параметра, определяющего кинетику процесса, и говорить об уменьшении или увеличении энергии активации диффузии при изменении механических характеристик пласта.

Тем не менее включение в рассмотрение нескольких механизмов одновременно дает возможность более точно оценивать потенциальную взрывоопасность пласта. Изучение экспериментальных временных зависимостей эффективного коэффициента диффузии, полученных при взятии проб на шахте им. А.А. Скочинского (например, в пласте h_6^1 , Смоляниновский горизонт, глубина 1305 м) [6], и их экспоненциальная интерполяция позволяют выделить, как минимум, две компоненты, которые по своей величине и скорости затухания могут быть поставлены в соответствие фильтрационной и твердотельной составляющим. Первая компонента (предположительно, фильтрационная, т.е. ассоциирующаяся с кнудсеновской и молекулярной диффузией) имеет предэкспоненциальный множитель, остающийся практически неизменным в момент выброса ($\sim 6 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$). Момент выброса (разгрузки) мы считаем моментом локального повышения температуры пласта. Вторая компонента, измеренная при стабильном состоянии пласта, имеет предэкспоненциальный множитель, который меньше первого в 20 раз. Но в момент выброса его значение изменяется от $3 \cdot 10^{-12}$ до $10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Увеличение на два порядка соответствует именно механизму твердотельной диффузии, как было описано выше (см. формулу (7)). Одновременно в 4 раза уменьшается скорость затухания экспоненциальной временной зависимости, что также позволяет ассоциировать данную компоненту с вкладом твердотельной диффузии: процесса более медленного в стабильном состоянии, но и более длительного [3].

Эволюцию локального повышения эффективной температуры $T_{\text{eff}} = T + T_{\text{eq}}$ можно описать при помощи фундаментального решения уравнения теплопроводности, опираясь на общую теорию теплопроводности [10]:

$$T(x, t) = \frac{T_{\text{eff}}}{2\sqrt{D_T \pi t}} \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{4D_T t}\right), \quad (12)$$

где T_{eff} – температура в момент ее повышения (т.е. разгрузки пласта), x – расстояние от точки повышения температуры x_0 , D_T – коэффициент температу-

ропроводности угля. Форма зависимости $T(x, t)$ представляет собой гауссову кривую, максимум которой достигается при $x = x_0$ и равен

$$T_{\max} = \frac{T_{\text{eff}}}{2\sqrt{D_T \pi t}}. \quad (13)$$

Если температура повышена в некоторой области $x_1 < x < x_2$, то ее эволюция описывается как

$$T(x, t) = \frac{T_{\text{eff}}}{2} \left[\Phi\left(\frac{x-x_1}{2\sqrt{D_T t}}\right) - \Phi\left(\frac{x-x_2}{2\sqrt{D_T t}}\right) \right], \quad (14)$$

где $\Phi(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-\mu^2) d\mu$ – интеграл вероятностей. Изменение температуры в центре области ее повышения протяженностью $L = x_2 - x_1$ можно приближенно записать как

$$T(t) \approx \frac{T_{\text{eff}} L}{2\sqrt{\pi D_T t}}. \quad (15)$$

Учитывая (10) и (11), получим, что релаксация коэффициента кнудсеновской диффузии будет происходить по закону $D_f \sim (D_T t)^{-1/4}$, а молекулярной диффузии – $D_f \sim (D_T t)^{-3/4}$. Коэффициент твердотельной диффузии будет зависеть от времени как

$$D(t) = D_0 \exp\left(-\frac{2\sqrt{\pi} E_a \sqrt{D_T t}}{RT_{\text{eff}} L}\right). \quad (16)$$

Учитывая, что температуропроводность газа (метана в фильтрационном объеме) составляет около $2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$, а угля – около $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$, в результате получаем различие на порядок во времени релаксации интерполяционных кривых до и после разгрузки.

На рис. 1,а приведены две зависимости коэффициента диффузии метана в угле от времени. Кривая 1 представляет собой результат измерений дегазации образцов угля, взятых, как говорилось выше, на шахте им. А.А. Скочинского, пласт h_6^1 , в отсутствие опасности выброса. Экспериментальная зависимость описывается интерполяционной формулой

$$D_{\text{eff}} = 0.063 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{104}\right) + 0.00325 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{1643}\right) \text{ m}^2/\text{s}. \quad (17)$$

Кривая 2 является результатом расчета по формуле (16), кривая 3 представляет собой эффективный коэффициент диффузии с учетом фильтрационного вклада. Видно хорошее совпадение экспериментальных и расчетных данных.

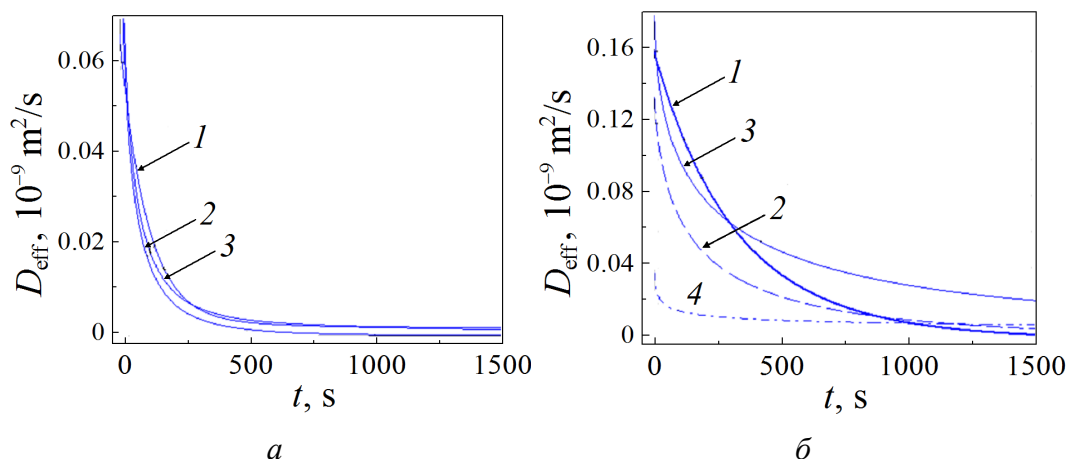


Рис. 1. Эффективный коэффициент диффузии метана в угольном веществе при отсутствии (а) и при наличии (б) опасности выброса: 1 – экспериментальная зависимость (17), 2 – расчет коэффициента твердотельной диффузии по формуле (16), 3 – эффективный коэффициент диффузии с учетом фильтрационного вклада, 4 – коэффициент фильтрации

Иная картина наблюдалась на том же пласте непосредственно после произошедшего выброса мощностью 960 т. Экспериментальная зависимость эффективного коэффициента диффузии от времени имела вид (рис. 1, б, кривая 1):

$$D_{\text{eff}} = 0.0475 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{220}\right) + 0.113 \cdot 10^{-9} \exp\left(-\frac{t}{388}\right) \text{ м}^2/\text{с}. \quad (18)$$

На рис. 1, б видно, что основной вклад в эффективный коэффициент диффузии вносится именно твердотельной диффузией, ее коэффициент превышает значение, рассчитанное для ситуации без выброса. Вклад фильтрации имеет смысл учитывать только на начальной стадии процесса, поскольку согласно методике исследований [11] размеры изучаемых фракций угля составляют 0.4–0.5 и 2–2.5 мм, и запас метана в фильтрационном объеме быстро исчерпывается (за время ~ 1 min).

В момент локального повышения эффективной температуры (т.е. разгрузки, прохождения ударной волны, выброса), как отмечалось выше, характеристики твердотельной диффузии приближаются к параметрам кнудсеновской и молекулярной диффузии. Соотношение времен затухания обеих интерполяционных компонент (17) и (18) в стабильном состоянии $\tau_1/\tau_2 = 0.063$, а в момент выброса становится равным 0.56. Резкое изменение соотношения времен затухания компонент может быть критерием приближения выброса так же, как и изменение на два порядка предэкспоненциального множителя второй интерполяционной компоненты.

Выводы

Проведенный анализ зависимости эффективной энергии активации массопереноса метана в угле от термодинамических и механических параметров

угольного массива позволяет в удобной форме прогнозировать нарастание выбросоопасности угольного пласта по изменению коэффициента диффузии метана вследствие резкого уменьшения эффективной энергии активации диффузии. Предложено обоснование метода прогнозирования выбросоопасности по изменению соотношения интерполяционных компонент экспериментально определяемых релаксационных зависимостей эффективного коэффициента диффузии метана.

1. *К.Б. Толыго*, Термодинамика и статистическая физика, Изд-во Киевского университета (1966).
2. *С.А. Котречко, Ю.Я. Мешков*, Предельная прочность. Кристаллы, металлы, конструкции, Наукова думка, Киев (2008).
3. *А.Д. Алексеев*, Физика угля и горных процессов, Наукова думка, Киев (2010).
4. *С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов*, в сб.: Научные труды ДонНТУ. Серия: Горно-геологическая, Донецк (2007), вып. 6 (125), с. 86–91.
5. *В.Ф. Васючков*, Горное дело, Недра, Москва (1990).
6. *Г.П. Стариков, Я.В. Шажко, О.Г. Худолей, А.В. Кравченко*, Уголь Украины № 9-10, 9 (2016).
7. *С. Бретшнайдер, В. Кавецкий, Я. Лейко, Р. Марцинковский*, Общие основы химической технологии, Химия, Ленинград (1977).
8. *И.И. Иоффе, Л.М. Письмен*, Инженерная химия гетерогенного катализа, Химия, Ленинград (1972).
9. *Ю.Н. Мальшев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни*, Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов, Изд-во Академии горных наук, Москва (2000).
10. *И.Г. Араманович, В.И. Левин*, Уравнения математической физики, Наука, Москва (1969).
11. *Пат.105584* Україна, МПК Е 21 F 5/00. Пристрій для вимірювання ефективної дифузії газу у вугіллі, В.Г. Грін'юв, Г.П. Старіков, В.В. Завражин, Ю.А. Службін, О.Г. Худолій, Е.П. Навка, № а201307863; Заявник і патентовласник ІФГП НАН України; Заявл. 29.03.13; Опубл. 26.05.14; Бюл. № 10.

G.P. Starikov, V.M. Yurchenko, T.N. Mel'nik, O.G. Khudoley, A.V. Kravchenko

ACTIVATION OF METHANE DIFFUSION IN COAL UNDER VARIED MECHANICAL AND THERMODYNAMICAL PARAMETERS OF A COAL SEAM

The effect of thermodynamical and mechanical parameters of a coal seam on the effective activation energy of methane diffusion is analyzed. A description of a method of forecast for outburst hazard of a coal seam by evolution of the effective coefficient of methane diffusion is reported.

Keywords: methane, coal, energy of diffusion activation, diffusion coefficient

Fig. 1. The effective diffusion coefficient of methane in a coal substance in the absence (*a*) and in the presence (*b*) of the outburst hazard: 1 – experimental dependence (17), 2 – calculation of the solid-state diffusion coefficient by formula (16), 3 – effective diffusion coefficient with taking into account the filtration contribution, 4 – filtration coefficient