

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 угленосного 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.

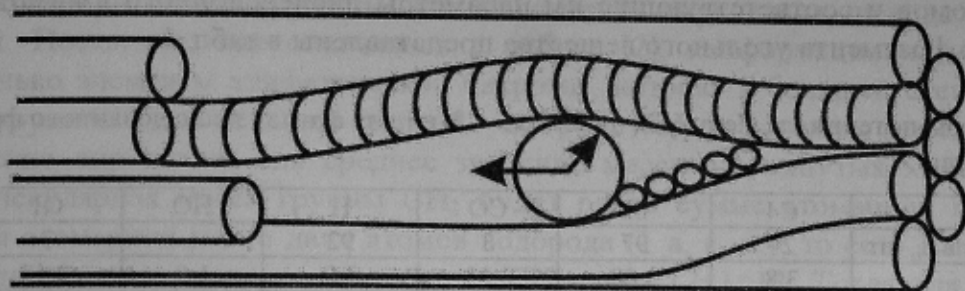


Рис. 1. Модель диффузии газа в угольном веществе в соответствии с моделью Пейса-Дейтинера [2]

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 ε^* и r^* – средние значения параметров потенциала Леннарда-Джонса для элементов структурной цепи; λ – среднее расстояние между сегментами; β – 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].

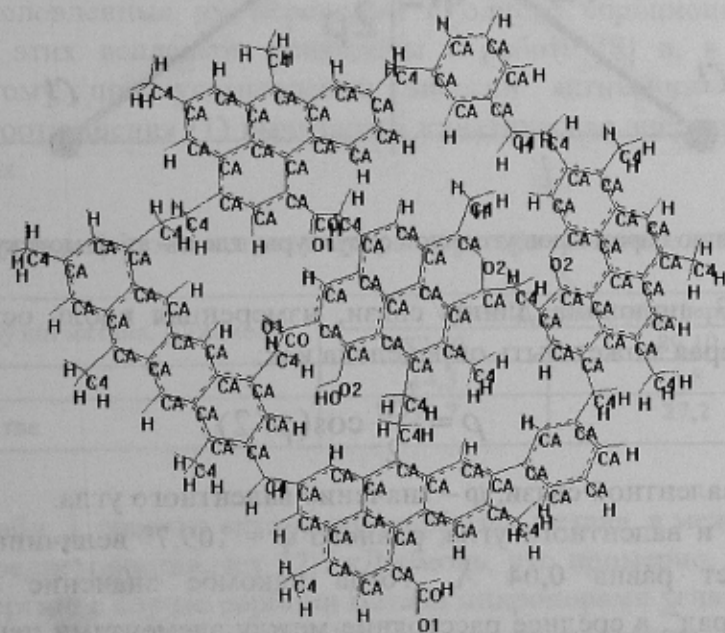


Рис. 2. Исследованный фрагмент структуры угольного вещества

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

Табл. 1. Параметры потенциала Леннарда-Джонса – r^* , ϵ^* 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
ϵ^* , 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:

$$r^* = \frac{1}{N} \sum_{n_i=1}^N r_i^* n_i; \quad \epsilon^* = \sqrt[N]{\prod_{n_i=1}^N \epsilon_i^{n_i}}. \quad (2)$$

Рассчитанные по формулам (2) значения параметров дисперсионного взаимодействия для угля составили: $r^* = 3,47$ Å; $\epsilon^* = 405$ Дж/моль.

Средние значения модуля деформации валентного угла – β 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 кДж/моль град².

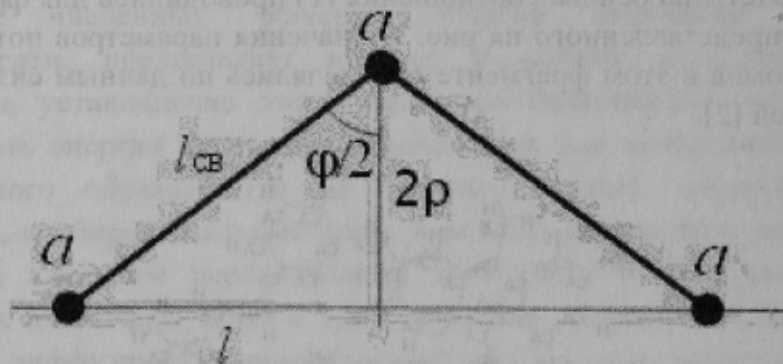


Рис. 3. Схема к определению параметров угольной структуры, где а – атом молекулярной структуры угля

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

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

где l_{CB} – длина валентной связи, φ – значение валентного угла.

Для $l_{CB} = 1,5$ Å и валентного угла, равного $\varphi = 109,7^\circ$ величина ρ , в соответствии с выражением (3) будет равна 0,04 Å. Тогда искомое значение $\beta = K_\theta \rho$ составляет 10,760 кДж·нм/моль·град², а среднее расстояние между элементами цепи, измеренное вдоль оси связи, будет равно $\lambda = l_{CB} \sin(\varphi/2) = 1,213$ 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 CH_2 и в меньшей степени – из групп CH , то искомую молекулярную массу сегмента можно определить как среднее значение массы упомянутых химических групп. Поэтому молекулярная масса группы 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 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
ε^* , Дж/моль	427,5	422,2	421,6
r^* , нм	0,36	0,347	0,356
λ , нм	0,1213	0,1213	0,1213
β , Дж нм/моль	10760,41	10760,41	10760,41
m , а. е. м.	13,8	13,6	13,6

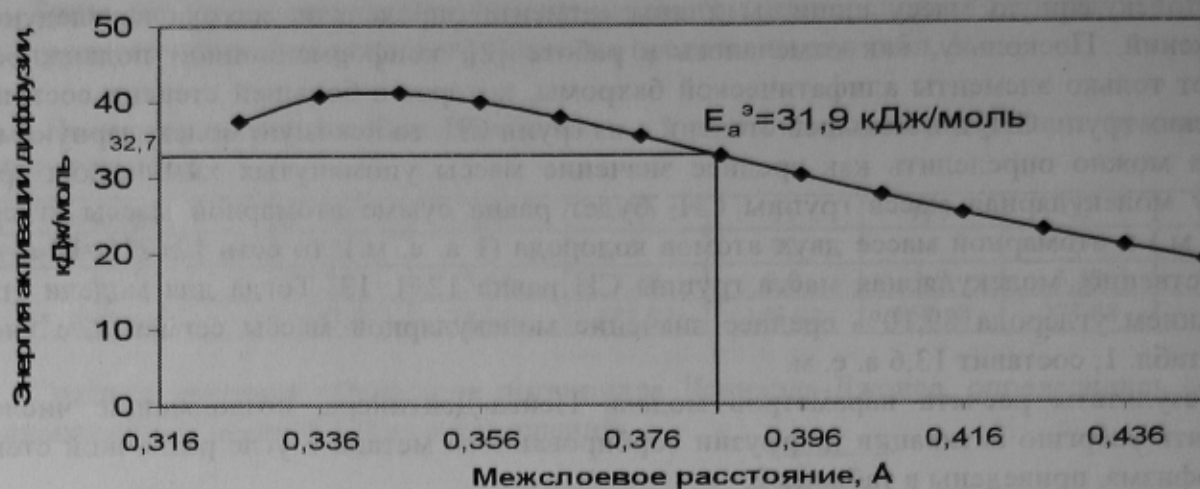
В соответствии с установленными выше параметрами и на основании соотношения (1), результаты расчета энергии активации диффузии метана, сорбированного в межслоевом пространстве и в микропорах угольного пласта, ненарушенного горными работами представлены в таблице 3. При этом в расчетах было учтено, что 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

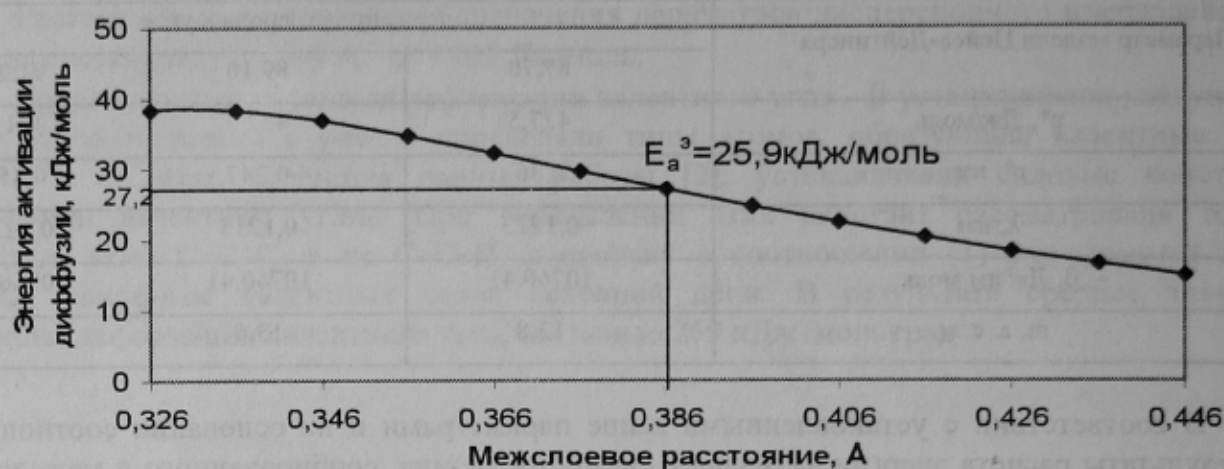
Энергия активации диффузии метана, кДж/моль	Содержание углерода в угле, %		
	87,70	89,10	91,26
В микропорах угля	14,3	8,8	19,8
В межслоевом пространстве	32,7	27,2	38,2

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.

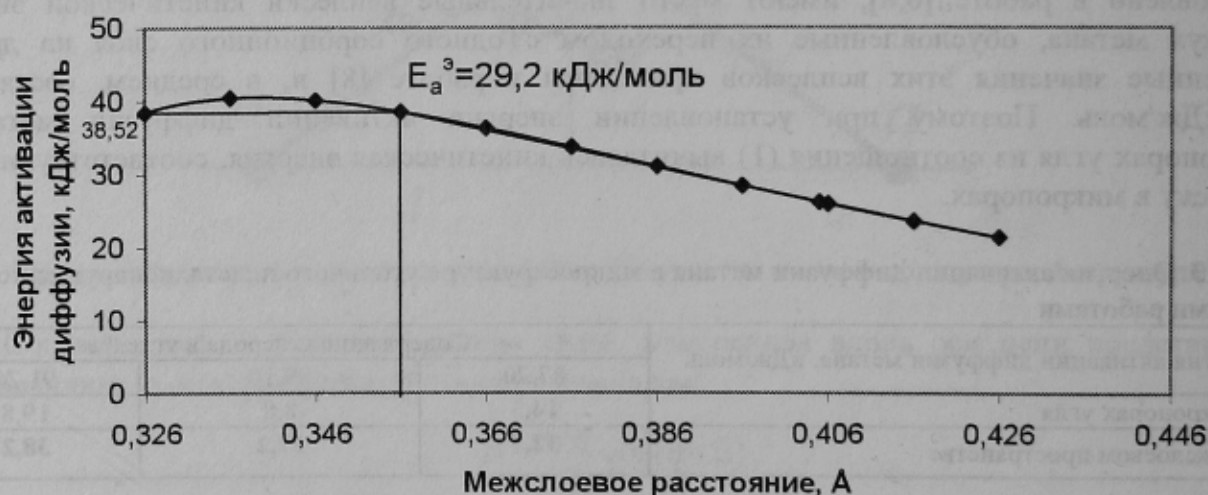
Зависимость энергии активации диффузии метана, сорбированного в межпоровом пространстве угля, от изменения его межслоевого расстояния представлена на рис. 4.



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, установленным в работе [3]

Как видно из рис. 4, расчетная энергия активации диффузии метана в межпоровом пространстве, например, для средней степени метаморфизма угля при межслоевом расстоянии $3,86 \text{ \AA}$ составила $27,3 \text{ кДж/моль}$, что на $5,4 \%$ больше экспериментально установленного в работе [3] значения, равного $25,879 \text{ кДж/моль}$. Характерно, что данная зависимость имеет практически прямолинейный участок от $L = 3,46 \text{ \AA}$ до $L = 4,26 \text{ \AA}$, где увеличение межслоевого расстояния на $0,1 \text{ \AA}$ приводит к уменьшению энергии активации, примерно, на $2,6 \text{ кДж/моль}$, то есть на 9% . При значениях межслоевого расстояния $3,46 \text{ \AA}$ в случае низкой степени метаморфизма угля или $3,36 \text{ \AA}$ – 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 XVII 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; - Днепропетровск, 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. науч. тр./ Институт геотехнической механики НАН Украины.– Днепропетровск: 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.- Дніпропетровськ: ИГТМ НАН Украины, 2005, Вып.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: Дніпропетровськ, 2006, Вып. 67.-С. 179-184

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