

№ 257. – Киев, 2005. – 196с.

10. Математические модели организаций: учебное пособие / А.А. Воронин, М.В. Губко, С.П. Мишин, Д.А. Новиков. – М.: ДЕНАНД, 2008. – 360с.

11. Положение об участке вентиляции и техники безопасности (ВТБ) шахты. – Макеевка-Донбасс, 1993. – 23 с.

УДК 662.6:53:536.483:539.143.43

Д-р техн. наук Т.А. Василенко,
канд. физ.- мат. наук А.К. Кириллов,
канд. физ.- мат. наук А.Н. Молчанов,
инженеры А.В. Вишняков, Д.А. Пономаренко
(ИФГП НАН Украины)

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ДИФФУЗИОННЫЕ ПАРАМЕТРЫ СИСТЕМЫ «УГОЛЬ-ГАЗ»

У роботі розглянуто вплив температури на дифузійні параметри системи вугілля-газ. Отримані значення енергії активації і аналіз її залежності від зовнішніх параметрів дають інформацію про фізичні механізми масоперенесення в структурі, що вивчається.

THE TEMPERATURE DEPENDS ON DIFFUSION PARAMETERS OF COAL-GAS SYSTEM

The influence of temperature on the diffusion parameters of the system of coal-gas is considered. The obtained values of the activation energy and the analysis of its dependence on external parameters provide information about the physical mechanisms of mass transfer in the studied structure.

В 60–70-х годах прошлого столетия учеными разных стран были выполнены экспериментальные исследования динамики метановыделения из частиц углей различных фракций, хорошо согласующиеся с предложенной ими теорией для начальной стадии метановыделения [1, 2, 3]. Интенсивность метановыделения за пределами этого времени резко снижается, может продолжаться неделями и месяцами, что не имеет объяснения в рамках разработанной ранее теории.

Основными характеристиками, определяющими выделение метана и образование его опасной концентрации в подготовительных выработках, в зависимости от температуры, являются концентрация метана в угольном веществе в закрытых и открытых порах и диффузия молекул метана из угля в воздушное пространство, ограниченное площадью подготовительной выработки. Каждый из перечисленных факторов в большей или меньшей степени характеризует этот процесс, но определяют его, в основном, диффузионные параметры угольного вещества. Рассмотрим выделение метана из пласта пористого угольного вещества в ограниченное воздушное пространство. Перемещение молекул метана в твердом растворе происходит путем твердотельной диффузии [4, 5]. Покидая твердое тело, молекулы газа переходят в воздушное пространство.

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 [4, 6]. Поэтому процесс перемещения молекул метана в угле описывается

эффективным коэффициентом диффузии метана в пористом угольном веществе D_{eff} [4]:

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

где γ – пористость угля; ν – 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. В углях марки Д ($V^{daf} = 38 - 42\%$) 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% (рис. 1). Следует отметить, что в углях 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.

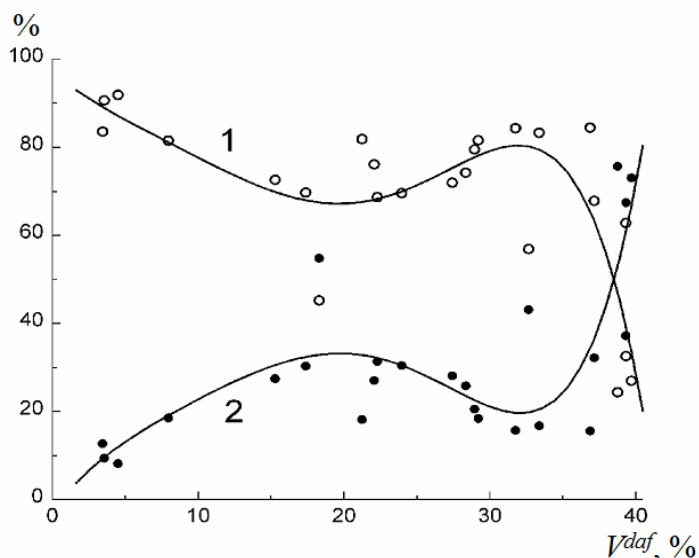


Рис. 1 - Зависимость отношения закрытой (1) и открытой (2) пористости к общей пористости от выхода летучих

Рассмотрим влияние температуры на диффузионные параметры системы уголь-газ. Зависимость от температуры для коэффициента твердотельной диффузии, как и для других термоактивированных процессов, имеет вид закона Аррениуса, т.е. коэффициент диффузии D зависит от температуры экспоненциально [7, 8]:

$$D = D_0 \exp(-E/k_b T). \quad (2)$$

Здесь E – энергия активации диффузионного процесса; D_0 – предэкспоненциальный множитель; k_b – постоянная Больцмана.

Энергия активации определяет скорость протекания термоактивированного процесса при заданной температуре. Экспоненциальная зависимость D ха-

рактерна далеко не для всех типов диффузии. Сама же энергия активации очень слабо зависит от температуры, и поэтому в достаточно большом температурном интервале E можно считать постоянной величиной. Справочники физических величин для многих веществ этот температурный интервал оценивают в 300–500 градусов. Для угля при достаточно высокой температуре этот интервал значительно меньше в связи с тем, что уже при температуре 420–520 °K происходит деструкция угля, т.е. меняется сама система, и угля как такового уже нет.

Оценка изменения коэффициента диффузии метана в угле с учетом высказанных предположений (диффузия твердотельная, температура не очень высокая и изменяется в небольших пределах) приведена в табл. 1. В табл. 2, и на рис. 2 приведена зависимость коэффициента диффузии метана в угле шахты им. А.Ф. Засядько от температуры. На рис. 3 показано относительное изменение коэффициента диффузии от температуры при разных значениях энергии активации.

Таблица 1 - Изменение коэффициента диффузии при изменении температуры на 1 град

Температура, K	Пласт l_3 «Мазурка» шахты «Северная», $D, m^2/c$	Пласт m_3 шахты им. А.Ф. Засядько, $D, m^2/c$
200 – 201	$9,1884 \cdot 10^{-13}$	$2,62859 \cdot 10^{-16}$
210 – 211	$1,24409 \cdot 10^{-12}$	$5,41234 \cdot 10^{-16}$
220 – 221	$1,63176 \cdot 10^{-12}$	$1,03926 \cdot 10^{-15}$
230 – 231	$2,08223 \cdot 10^{-12}$	$1,87834 \cdot 10^{-15}$
240 – 241	$2,59435 \cdot 10^{-12}$	$3,22019 \cdot 10^{-15}$
250 – 251	$3,16566 \cdot 10^{-12}$	$5,27055 \cdot 10^{-15}$
260 – 261	$3,79254 \cdot 10^{-12}$	$8,28079 \cdot 10^{-15}$
270 – 271	$4,47057 \cdot 10^{-12}$	$1,25472 \cdot 10^{-14}$
280 – 281	$5,19466 \cdot 10^{-12}$	$1,84082 \cdot 10^{-14}$
290 – 291	$5,95933 \cdot 10^{-12}$	$2,6239 \cdot 10^{-14}$
300 – 301	$6,75884 \cdot 10^{-12}$	$3,64455 \cdot 10^{-14}$
310 – 311	$7,58743 \cdot 10^{-12}$	$4,94559 \cdot 10^{-14}$
320 – 321	$8,43938 \cdot 10^{-12}$	$6,57123 \cdot 10^{-14}$
330 – 331	$9,30913 \cdot 10^{-12}$	$8,56617 \cdot 10^{-14}$
340 – 341	$1,01914 \cdot 10^{-11}$	$1,09747 \cdot 10^{-13}$
350 – 351	$1,10812 \cdot 10^{-11}$	$1,38397 \cdot 10^{-13}$

Таблица 2 - Зависимость коэффициента диффузии от температуры ш. Засядько, пл. l_1

T, K	300	400	500	600	700	1073
$T, ^\circ C$	27	127	227	327	427	800
$D, m^2/c$	10^{-12}	$1,158 \cdot 10^{-11}$	$5,388 \cdot 10^{-11}$	$1,492 \cdot 10^{-10}$	$3,081 \cdot 10^{-10}$	$1,372 \cdot 10^{-9}$

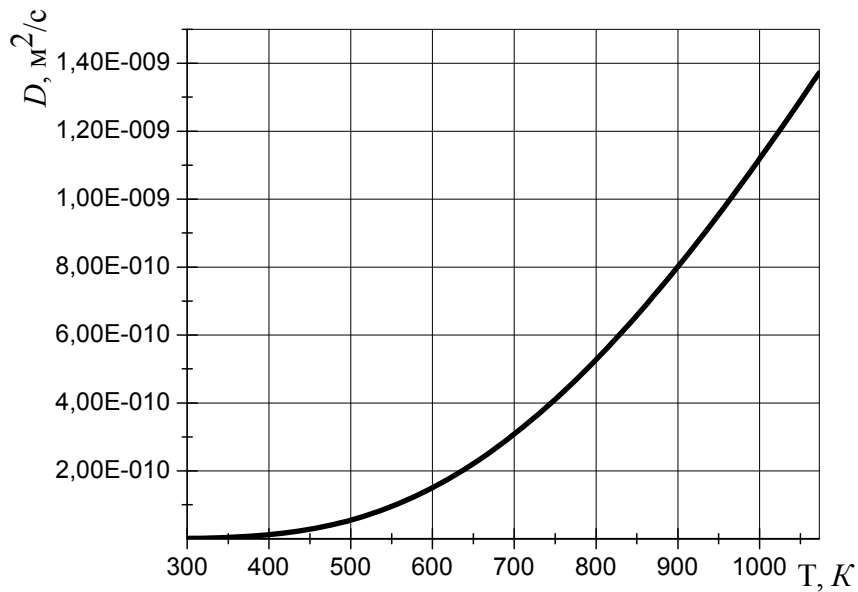


Рис. 2 - Зависимость коэффициента диффузии метана в угле шахты им. А.Ф. Засядько от температуры

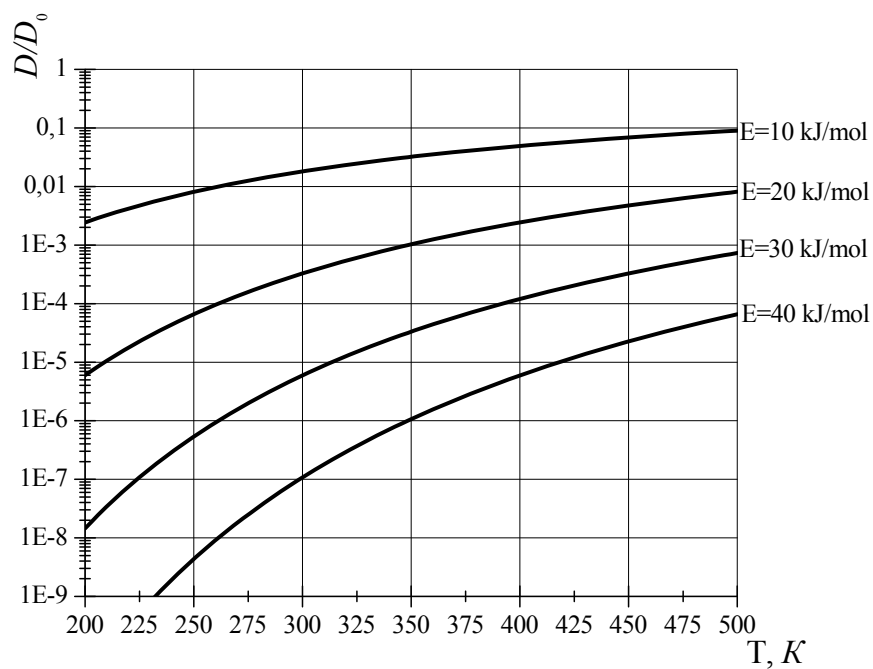


Рис. 3 - Относительное изменение коэффициента диффузии от температуры при разных значениях энергии активации

В ходе изучения кинетики диффузии азота и метана при различных температурах установлена экспоненциальная зависимость коэффициента диффузии в углеродных материалах от температуры [9]. Всё же следует отметить что, 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.

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 [10]. 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 $\sim 0,5$ нм, 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.

Определение энергии активации и анализ ее зависимости от внешних параметров дает информацию о физической природе элементарных процессов, лежащих в основе термоактивирования. Наиболее распространены два метода экспериментального определения энергии активации [8]. Один из них заключается в измерении скорости диффузии при различных температурах (метод определения энергии активации путем измерения скорости диффузионного процесса при различных температурах), другой - основан на измерении чувствительности скорости термоактивированного процесса к малым изменениям температуры δT (при фиксированных значениях остальных параметров). В данной работе рассматривается именно этот метод.

Низкотемпературный метод определения энергии активации. Этот метод реализуется путем регистрации температурной зависимости спектров ЯМР газонасыщенных угольных образцов.

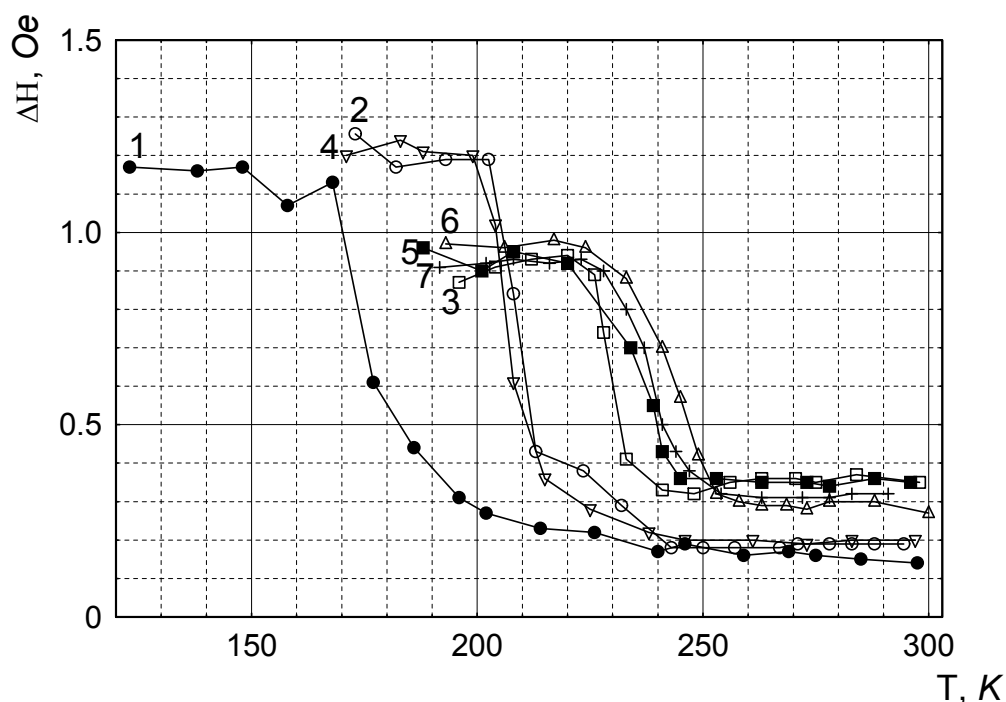
Форма линии спектров ЯМР зависит от химического строения, структуры и физического состояния исследуемого вещества и характеризует процесс изменения энергии поглощения вблизи резонанса. Чаще всего регистрируется не сама линия поглощения, а ее первая производная по напряженности поля. Это позволяет с достаточной степенью точности разделять резонансные линии одного типа ядер, находящихся в различных агрегатных или энергетических состояниях, например в системе уголь–метан–вода.

Из температурной зависимости спектров ЯМР можно рассчитать энергию активации молекулярного движения (потенциального барьера для диффузии) [11] $U_0 = 155,4 \cdot T_n$ (Дж/моль), (где T_n - температура середины кривой изменения ширины линии от температуры, °K) и D - коэффициент диффузии $D = D_0 \exp(-U_0/kT)$, (где D_0 - постоянная для рассматриваемой системы).

Описанная выше экспериментальная методика решает очень важную практическую задачу, а именно: использование метода ЯМР при низких температурах позволяет четко разделить содержание воды и метана в различных фазовых состояниях в ископаемых углях.

Однако существуют определенные трудности, связанные с тем, что в естест-

венном состоянии в угле в основном находятся одновременно и вода и метан, которые дают суммарный вклад в узкую линию спектра ЯМР (т.к. ширины линий ЯМР воды и метана близки). Интенсивность узкой линии несет информацию об общем количестве сорбированных молекул H_2O и CH_4 . Но поскольку механизмы сорбции воды и метана на угле различны, то при понижении температуры эти два флюида, поглощенные углем, будут вести себя по-разному. Сорбция воды в углях – это адсорбция на поверхности пор, особенности состояния метана в углях обсуждались выше. При понижении температуры молекулы воды после фазового перехода, переходя в кристаллоподобное состояние, дают вклад в интенсивность широкой линии спектра ЯМР. Для исследуемых нами образцов водонасыщенных углей температурная зависимость представлена на рис. 4 – 7 [12]. Для сорбированной воды фазовый переход лежит в интервале 243–173 K в зависимости от марки угля. А температура фазового перехода сорбированного антрацитом метана лежит ниже 100 K. Значит, в водометановой смеси, сорбированной на углях, фазовый переход для сорбированной воды произойдет значительно раньше, чем для метана. Это явление дает возможность разделить воду и метан, сорбированные углем.

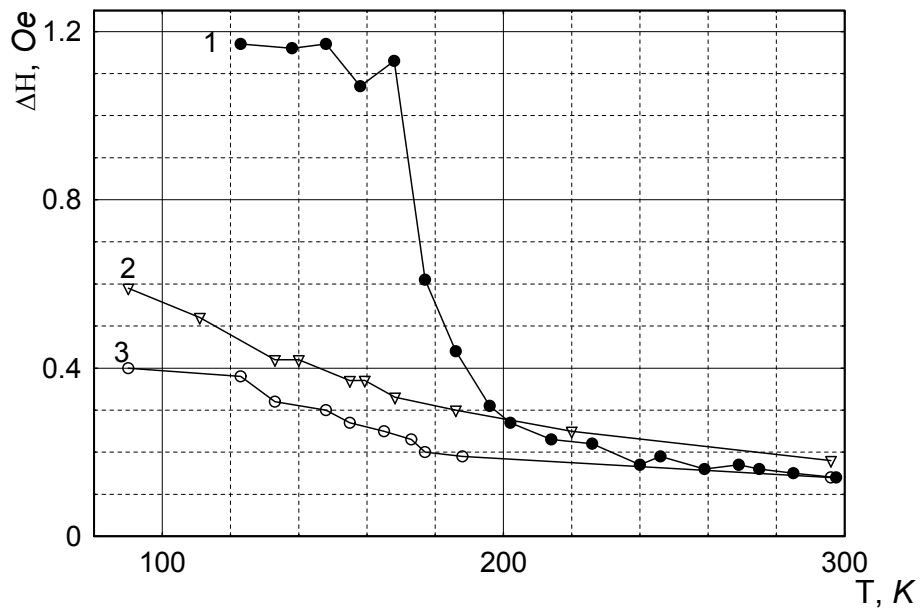


Цифрами обозначены кривые для углей марок:

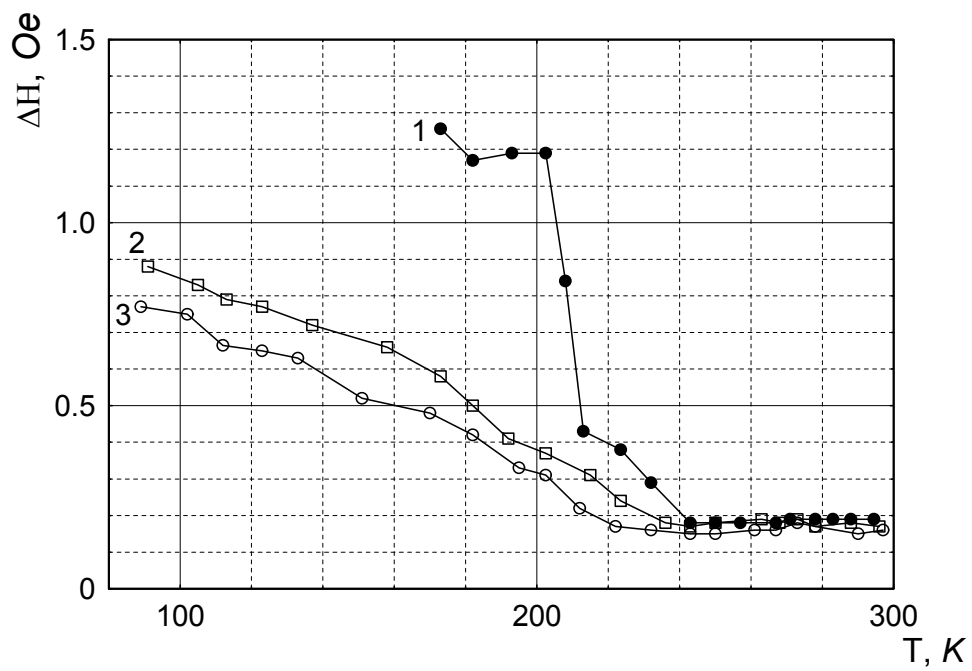
1 - «А»; 2 - «Д»; 3 - «Г»; 4 - «Т»; 5 - «ОС»; 6 - «К»; 7 - «Ж»

Рис. 4 - Фазовый переход воды в кристаллоподобное состояние в ископаемых углях.

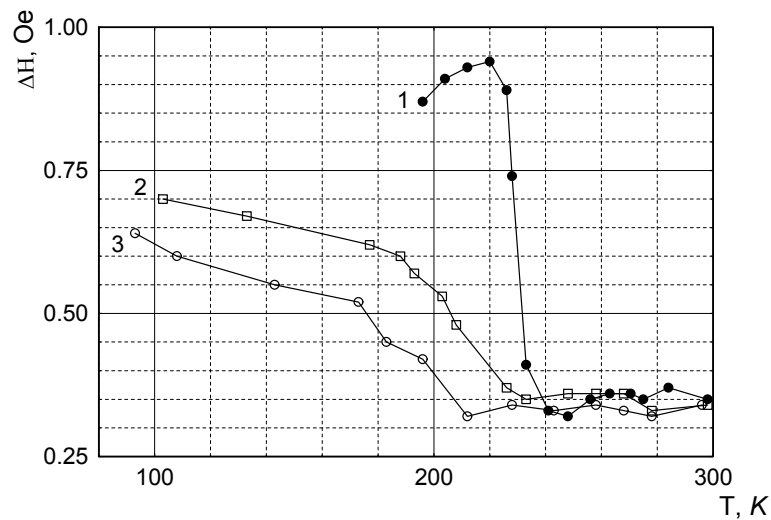
Из приведенных данных следует, что сорбированная вода (из водометановой смеси) перешла в кристаллоподобное состояние при той же температуре, что и вода в увлажненном образце. Сорбированный же метан остается в подвижном состоянии (при минимальной температуре эксперимента $T \approx 100$ K). Потенциальный барьер, тормозящий движение молекул, составляет для воды, адсорбированной на антраците, $U_0 = 6,6$ ккал/моль. Для сорбированного метана потенциальный барьер, тормозящий движение находится значительно ниже.



1 - вода; 2 - вода и метан; 3 – метан
 Рис. 5 - Фазовый переход флюидов в антраците.



1 - вода; 2 - вода и метан; 3 – метан
 Рис. 6 - Фазовый переход флюидов в угле марки «Д».



1 - вода; 2 - вода и метан; 3 - метан
Рис. 7 - Фазовый переход флюидов в угле марки «Г».

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Скляр Л.А. Закономерность выделения метана из обнаженных поверхностей пласта в подготовительных выработках / Л.А. Скляр, О.А. Лопатов // Разработка месторождений полезных ископаемых / Респ. межвед. сб. - Вып. 10. - Киев: Техніка, 1967. - С. 58 - 62.
- Корепанов К.А. Исследование связи газовыделения с трещиноватостью углей / К.А. Корепанов // Разработка месторождений полезных ископаемых / Респ. межвед. сб. - Вып. 71 - Киев: Техніка, 1985. - С. 38 - 41.
- Липаев Ю.А. Исследование скорости газовыделения из кусков угля сферической формы в зависимости от их радиусов / Ю.А. Липаев // Научные сообщения ИГД им. А.А. Скочинского. - М.: Углетехиздат, 1958. - Вып.4. - С. 100 - 106.
- Alexeev A.D. Alternation of methane pressure in closed pores of fossil coals / A.D. Alexeev, E.P. Feldman, T.A. Vasilenko // Fuel. - 2000. - Vol. 79, N.8. - P. 939 - 943.
- Alexeev A.D. Closed porosity in fossil coals / A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, E.V. Ulyanova // Fuel. - 1999. - V. 78, N.6. - P. 635 - 638.
- Радиофизика в угольной промышленности / А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова - М.: Недра, 1992. - 185 с.
- Бокштейн Б.С. Диффузия в металлах / Б.С. Бокштейн. - Москва: Металлургия, 1978. - 248 с.
- Термически активированные процессы в кристаллах / Под ред. А.Н. Орлова. - М.: Мир, 1973. - 208 с.
- Плавник Г.М. Применение малоугловой рентгенографии к исследованию процессов адсорбции и десорбции в пористых углеродных материалах // Г.М. Плавник, Т.П. Пуряева / Поверхность. - 1999. - №2. - С. 69 - 72.
- Nodzensky A. Sorption and desorption of gases (CH₄, CO₂) on hard coal and active carbon at elevated pressures / A. Nodzensky // Fuel. - 1998. - Vol. 77, N 11. - P. 1243 - 1246.
- Уо Дж. Об определении барьеров заторможенного вращения в твердых телах / Дж. Уо, Э.И. Федин // Физика твердого тела. - 1962. - № 4. - С. 2233 - 2237.
- Молчанов А.Н. Низкотемпературные исследования системы уголь-вода-метан / А.Н. Молчанов // Геотехнічна механіка : міжвід. зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки ім. М.С. Полякова НАН України. - Дніпропетровськ, 2011. - Вип. 93. - С. 183 - 191.

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ ФИЛЬТРАЦИИ
МЕТАНА ВО ВРЕМЕНИ ПРИ ОСТАНОВКЕ ОЧИСТНОГО ЗАБОЯ**

Виконано тривимірне чисельне моделювання фільтраційних процесів у порушеному вуглепородному масиві навколо вибою очисної виробки при зупинці лави під час ремонтних змін чи вихідних днів. Проаналізовано зміну у часі розподілів значень геомеханічних параметрів, відносного тиску метану у вугільному пласту, швидкостей фільтрації та дебіту метану до виробки.

**BEHAVIORS OF METHANE FILTERING PARAMETERS IN TIME
TO STOPPING MINING FACE**

Executed three-dimensional computational modeling of filtration process a broken coal-rock massif around mining face at during a repair shift or day off. The time change of geomechanical parameters parameterization, relative methane pressure in coal bed, filtering rate and methane discharge is analysed.

На угледобывающих предприятиях применяются недельные режимы работы предприятия: прерывный с одним общевыходным днем, при котором шахта работает 6 дней, а работники – 5 дней [1]. Кроме этого, в течение суток очистные работы также ведутся в прерывном режиме, когда одна из четырех рабочих смен посвящена ремонтным работам. Во время ремонтных смен и выходных дней очистной забой остановлен, и выделение метана из угольного пласта и газоносных вмещающих пород приобретает другой характер. С целью выявления влияния прерывного режима работы добычных участков на напряженно-деформированное состояние вмещающих газоносных пород, процесс фильтрации метана в них и газовую обстановку в выработке проведем серию вычислительных экспериментов на нестационарной плоской модели связанных процессов геомеханики и фильтрации метана.

Изменение напряженно-деформированного состояния породного массива в окрестности горной выработки, проницаемость среды и нестационарное движение газа в нарушенном массиве описываются системой уравнений [2]:

$$\sigma_{ij,j} + X_i(t) + T_i(t) + P(t) = \rho_n \left(\frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \right), \quad i, j = x, y;$$

$$\frac{\mu_z}{\rho_z} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial p}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial p}{\partial y} \right) + \frac{\mu_z}{\rho_z} q(t) = 0;$$

$$k = f(\sigma_{ij}, t)$$
(1)

где $\sigma_{ij,j}$ – производные от компонент тензора напряжений по x, y ; t – время; $X_i(t)$ – внешние силы; $T_i(t)$ – силы, вызванные внутренним трением, $T_i(t) = -c_g \partial u_i / \partial t$; c_g – коэффициент демпфирования, определяемый экспериментально; u_i – перемещения; $P(t)$ – силы, вызванные давлением содержаще-