

угля и газа при проведении пластовых выработок. Диссертация канд. техн. наук: 05.15.02 – Днепропетровск. – 2001. – 180 с.

24. Гидродинамическое воздействие на газонасыщенные угольные пласты / А.Ф.Булат, К.К.Софийский, Д.П.Силин, Э.И. Мучник, Е.Г.Барадудин, Д.М.Житленок, В.Н.Жмыхов, Е.А.Воробьев, А.П.Калфакчян. – Днепропетровск, 2003. – 220 с.

25. Состояние и перспективы решения проблемы газодинамических явлений в шахтах / А.И.Бобров, А.В.Агафонов, И.И.Баличенко и др. // Уголь Украины – 1997. - №2-3. – с. 9-13.

26. Бобров А.И., Фридман И.С. Новое направление повышения безопасности работ на выбросоопасных пластах // Уголь Украины – 1994. - №1. – с. 33-36.

27. Создать высокоэффективную и безопасную технологию разработки угольных месторождений на больших глубинах с применением нетрадиционного гидродинамического воздействия на выбросоопасные угольные пласты : Отчет о НИР / ИГТМ АН Украины; Рук. К.К.Софийский. – М 933; № г.р. 4.1.2/20; Инв.№ 5.41.02./20 – 93. – Днепропетровск, 1986. – 88 с.

УДК 622.831.322

М.Г. Корнилов
(ИГТМ НАН Украины)

К УРАВНЕНИЮ СОСТОЯНИЯ АДСОРБИРОВАННОГО МЕТАНА В УГОЛЬНОМ МАССИВЕ

Обґрунтована можливість застосування рівняння Хілла до адсорбції метану на вивіпних вугіллях. Визначено сталі цього рівняння для вугілля різного ступеня метаморфізму.

TO EQUATION OF STATE OF AN ADSORBED METHANE IN COAL MASSIVE.

The possibility of application of the Hill's equation to adsorption on coal is justified. The constants of this equation for coals of a different extent of metamorphism are defined.

Моделирование состояния адсорбированного газа в углепородном массиве в настоящее время остается одним из самых важных в разработке методов дегазации. В настоящее время существует множество моделей для описания адсорбции.

Одной из первых предложенных моделей является модель Ленгмюра [1]. Ее основные положения следующие: каждая молекула занимает один адсорбционный центр; при адсорбции молекулы выделяется одинаковое количество теплоты; адсорбированные молекулы не взаимодействуют ни между собой, ни с газом. Вывод уравнения изотермы Ленгмюра основан на рассмотрении квазихимического равновесия, при котором принимается, что скорость протекания процесса адсорбции пропорциональна свободной поверхности, а скорость протекания десорбции пропорциональна занятой адсорбированными молекулами поверхности. Уравнение Ленгмюра имеет вид:

$$a = \frac{a_m K p}{1 + K p}, \quad (1)$$

где a – число занятых адсорбционных центров; a_m – общее число адсорбционных центров; K – константа; p – давление.

В теории Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) [1] сохраняются первые два положения теории Ленгмюра, но в отличие от нее учитывается взаимодействие между адсорбированным газом и паром. При этом теплота адсорбции задается как теплота, выделяющаяся при образовании первого монослоя, а теплота, выделяющаяся при образовании последующих слоев, принимается равной теплоте испарения. Уравнение изотермы БЭТ имеет вид:

$$a = \frac{a_m Ch}{(1-h)(1+(C-1)h)}, \quad (2)$$

где $h = \frac{P}{P_s}$; C – константа; p_s – давление насыщения.

Следует отметить, что уравнение (2) недостаточно хорошо [1] описывает экспериментальные изотермы при больших h ; в этих условиях можно использовать уравнение Арановича [1], которое было получено применением к адсорбату статистической термодинамики жидкостей.

$$a = \frac{a_m Ch}{(1+Ch)\sqrt{1-h}}, \quad (3)$$

Вышеперечисленные модели относятся к моделям локализованной адсорбции, в которых предполагается, что молекулы занимают определенное положение на поверхности и не перемещаются. Адсорбционные связи такого типа возникают в случае хемосорбции или в случае наличия специфических взаимодействий типа дипольных, доноров электронов, или водородной связи.

Для описания адсорбции в микропорах были предложены теория Поляни [1] и теория объемного заполнения микропор [2]. Теория Поляни предполагает, что адсорбционное поле может удерживать несколько слоев молекул адсорбата. Сжатое состояние адсорбата обусловлено адсорбционным полем и давлением верхних слоев; адсорбционный потенциал равен работе перемещения молекулы из газовой фазы на поверхность адсорбента; адсорбционное поле характеризуется набором эквипотенциальных поверхностей; адсорбционный потенциал не зависит от температуры. То есть в рамках теории Поляни адсорбат рассматривается как жидкость, причем предполагают, что конденсация пара начинается в более тонких порах и, после их заполнения продолжается в более широких. Поэтому адсорбционный потенциал можно рассматривать как функцию объема адсорбата, который несложно записать через число молекул

$$W = aV, \quad (4)$$

где V – молярный объем жидкости.

Если считать, что в микропорах происходит конденсация пара, то давление непосредственно над адсорбатом равно давлению насыщенного пара p_s . В то же

время, давление в объеме пара составляет величину, меньшую чем p_s . По этой причине для осуществления адсорбции необходимо совершить работу по перемещению молекулы из области с давлением p в область с давлением p_s . Эта работа в приближении идеального газа равна

$$\Delta\mu = RT \ln \frac{p_s}{p} = \varepsilon, \quad (5)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Выражение (5) представляет собой адсорбционный потенциал, являющийся основным параметром модели, поэтому теорию Поляни часто называют потенциальной.

Изотерма адсорбции представляет собой зависимость a от p . С учетом определений теории Поляни при помощи выражений (4) и (5) осуществляется переход от a к W , а от p – к ε . С другой стороны, величина ε определяется только силовым полем молекулы адсорбата и не зависит от температуры. Таким образом, для данной системы все изотермы адсорбции ложатся на одну кривую $W(\varepsilon)$, называемую характеристической кривой адсорбции. Свойства характеристической кривой позволяют задать формулы пересчета одной изотермы адсорбции в другую:

$$W = a_1 V_1 = a_2 V_2, \quad \varepsilon = RT_1 \ln \frac{p_{s1}}{p_1} = RT_2 \ln \frac{p_{s2}}{p_2}, \quad (6)$$

где индексы 1 и 2 соответствуют температурам T_1 и T_2 .

Экспериментальные данные показывают, что для различных адсорбатов отношение адсорбционных потенциалов почти не зависит от W , поэтому можно ввести величину $\beta = \varepsilon^0 / \varepsilon$, называемую коэффициентом аффинности – сходства (ε^0 – потенциал для стандарта, в качестве которого обычно выбирают бензол).

Теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) предполагает, что заполнение микропор происходит не послойно, а объемно. Для вывода аналитической связи между W и ε в этой теории было применено гауссово распределение

$$W = W_0 \exp(-k\varepsilon^2), \quad (7)$$

где k – эмпирический коэффициент.

Подставляя $(\varepsilon^0)^2 = \beta^2 \varepsilon^2$ и $W = aV$, в выражение (7) получим искомое уравнение

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{k^0}{\beta^2} \left(RT \ln \frac{p_s}{p}\right)^2\right). \quad (8)$$

В более общем случае выражение (6) можно записать в виде

$$W = W_0 \exp\left(-\frac{RT}{\beta\varepsilon} \left(\ln \frac{p_s}{p}\right)^n\right), \quad (9)$$

где n – структурный параметр адсорбента, определяющийся размерами микропор [2].

Следует иметь в виду, что в случае, когда взаимодействие между адсорбатом и адсорбентом определяется потенциалом Ленард-Джонса [3]:

$$U_{\text{в.-д.-в.}} = \sum_{i < j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right], \quad (10)$$

где $A_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^6 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$, $B_{ij} = 4(\sigma_i \sigma_j)^3 \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j}$; r_{ij} – расстояние между взаимодействующими частицами; σ_{ij} – расстояние, на котором энергия взаимодействия двух частиц минимальна; ε_{ij} – глубина потенциальной ямы для атомов рассматриваемых фаз.

Второе слагаемое в уравнении (10) определяет притяжение между адсорбатом и адсорбентом, и, зависит от расстояния между взаимодействующими молекулами обратно пропорционально шестой степени расстояния между ними. Это означает, что при увеличении расстояния между молекулой адсорбата и поверхностью стенки поры в два раза, энергия взаимодействия уменьшится в $2^6=64$ раза, то есть градиент энергии при увеличении расстояния от стенки поры очень велик, и его величина обуславливает сильное изменение энергии связи молекулы с увеличением расстояния. За счет этого имеет место послойное заполнение микропор, хотя из-за теплового движения границы между отдельными слоями будут несколько размыты. Пренебрежение этим фактом в ТОЗМ приводит невозможности учета таких эффектов, как повышенная температура второго адсорбционного слоя [4], что может оказаться важным при исследовании интенсификации десорбции.

Еще одной моделью, описывающей поведение адсорбированного газа является модель Генри [5], устанавливающая линейную связь между величиной адсорбции и давлением p :

$$a = k_1 p \quad (11)$$

где k_1 – константа Генри.

Уравнение (11) можно переписать в следующем виде:

$$pA = RT, \quad (12)$$

где A – молярная площадь поверхности пор.

Уравнение (12) по форме напоминает обычное уравнение идеального газа, и

хорошо описывает адсорбцию только при малых давлениях, соответствующих начальным участкам изотермы адсорбции.

В уравнении изотермы Хилла [7] дополнительно к уравнению Генри были введены поправки на межмолекулярное взаимодействие. Это уравнение получено путем преобразований известного уравнения ван-дер-Ваальса. Общий вид уравнения изотермы Хилла следующий:

$$\ln p = \ln \frac{\theta}{k_1'(1-\theta)} + \frac{\theta}{1-\theta} - k_2\theta, \quad (13)$$

где $k_1' = k_1 b_2$; $k_2 = \frac{2a_2}{b_2 RT}$ a_2 и b_2 – константы, характеризующие взаимодействие между молекулами; θ – степень заполнения поры.

Подстановка в уравнение (13) $k_2=0$ приводит к изотерме Хилла-де Бура. Константы a_2 и b_2 имеют тот же физический смысл, что и константы в уравнении Ван-дер-Ваальса, т. е. характеризуют соответственно притяжение и отталкивание между молекулами адсорбата. Их значения определяются критическими параметрами газов. Однако последние, согласно [6], в микропорах существенно изменяются в зависимости от размеров микропор. Так, критическая температура газа монотонно и линейно уменьшается с уменьшением размера микропоры, а критическая плотность при этом возрастает. Таким образом, внесением поправок в константы a_2 и b_2 в уравнении (13) можно учитывать адсорбцию в микропорах.

Уравнение Хилла учитывает парные дисперсионные взаимодействия, описываемые потенциалом Ленард-Джонса (10). Поэтому это уравнение хорошо описывает адсорбцию инертных молекул – благородных газов, алканов. Для наиболее полного описания взаимодействия молекул, учитывающего не только парные, но и взаимодействия более высокого порядка, было выведено уравнение состояния адсорбированного газа с вириальными коэффициентами, которое имеет вид [5]:

$$\ln p = \ln a + B_1 + 2B_2 a + \frac{3}{2} B_3 a^2 + \dots, \quad (14)$$

где $B_1 = \ln k_1$; B_2 , B_3 – вириальные коэффициенты, являющиеся функциями температуры.

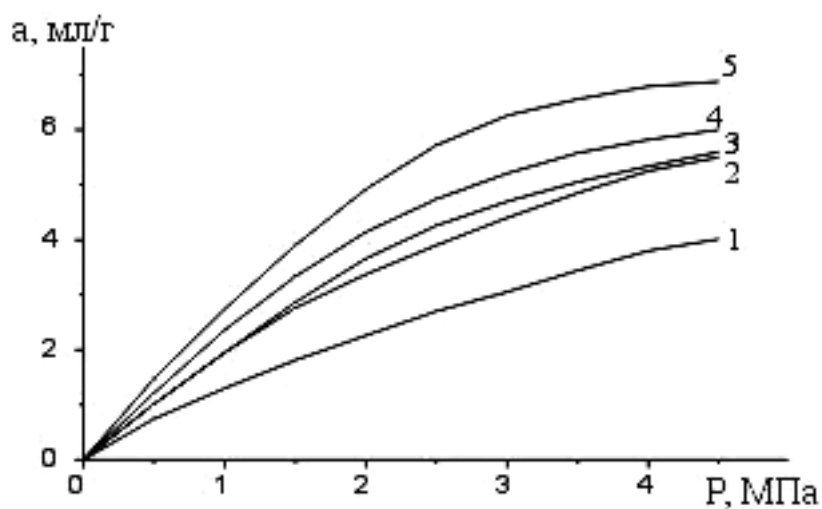
Сложность описания адсорбционных явлений этим уравнением заключается в том, что нахождение вириальных коэффициентов, определяющих взаимодействие трех и более частиц представляет собой задачу сложную, и не всегда оправданную [5].

Исходя из приведенного выше описания наиболее распространенных моделей адсорбции, можно сделать вывод, что для описания поведения газа в микропористом пространстве угольного вещества наиболее применимо уравнение

Хилла, поскольку оно позволяет производить поправку на размеры микропор, и таким образом описать адсорбцию на порах разного размера.

В данной работе сделана попытка определения константы Генри и констант межмолекулярного взаимодействия a_2 и b_2 для углей разной степени метаморфизма. Для этого были взяты экспериментальные изотермы сорбции для углей марок Т, ОС, К, Ж и Г (рис. 1), приведенные в работе [7], и аппроксимированы уравнением Хилла в следующей форме:

$$p = \frac{a}{k_1(1-b_2a)} \exp\left(\frac{b_2a}{1-b_2a} - k_2a\right). \quad (13)$$



1– Т, 2– ОС, 3– К, 4– Ж, 5– Г

Рис. 1 – Экспериментальные изотермы адсорбции для разных марок угля

Результаты аппроксимации сведены в таблицу 1. Погрешность аппроксимации коэффициентов составила для угля марки Т – 10%, для остальных марок угля – 1-5%.

Таблица 1– Аппроксимированные параметры k_1 , a_2 и b_2 для различных марок угля.

	k_1	a_2	b_2
Т	1,47	39	0,063
ОС	2,02	186	0,078
К	2,94	243	0,081
Ж	2,42	243	0,088
Г	2,02	240	0,088

Как видно из таблицы, константы взаимодействия для марок угля низкой степени метаморфизма остаются практически постоянными, и, по-видимому, соответствуют объемной фазе метана в угольном веществе, где взаимодействие молекул метана с поверхностью угля оказывается несущественным по сравнению с взаимодействием внутри газовой фазы. Для углей более высокой степени метаморфизма наблюдается уменьшение констант взаимодействия. Причем для

углей марки Т уменьшение константы a_2 составляет примерно один порядок, что говорит об уменьшении влияния объемной газовой фазы за счет усиления взаимодействия метана с углем [8]. Это можно интерпретировать как уменьшение размера микропор (см. например [7]). Уменьшение константы b_2 свидетельствует об увеличении площади поверхности микропор угольного вещества.

Таким образом, полученные результаты позволяют на практике осуществлять расчеты давления адсорбированного газа с использованием уравнения Хилла при разработке способов дегазации угольного массива.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. S. J. Gregg, K. S. W. Sing Adsorption, Surface Area and Porosity: London and New York: Academic Press 1967, 371 p.
2. Бобин В. А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура.– М: ИПКОН АН СССР, 1987. – 135 с.
3. У. Буркерт, Н. Эллингджер Молекулярная механика. –М: Мир, 1986, 364 с.
4. Kazuo Watanabe, Yoshikazu Matsumoto Excitation mechanisms and photochemistry of adsorbates with spherical symmetry// Faraday Discuss., 117, 2000, p 203- 211.
5. R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, Tapan K. Bose Gas-Solid Interaction and the Virial Description of the Adsorption of Methane on Steam-Activated Carbon// Langmuir #16, 2000, p. 1163–1166.
6. Vishnyakov A, Piotrovskaya E. M. and others “Critical properties of Lennard-Jones fluids in narrow slit-shaped pores”// Langmuir 2001, 17, p. 4451–4458.
7. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля.– К.: Наукова Думка, 1988. –190 с.
8. Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г. Энергия дисперсионной адсорбции в системе метан-уголь// Науковий вісник НГАУ №6 2002, с. 54 –56.

УДК 622.281.74

М.н.с. В.А. Мазин
(ИГТМ НАН Украины)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПАРАМЕТРОВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВОЙ АНКЕРНОЙ КРЕПИ НА УСТОЙЧИВОСТЬ БОКОВ ПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ ВЫРАБОТКИ

Визначені параметри склопластикового анкерного кріплення, які забезпечують достатню стійкість боків підготовчої виробки та збереження несучої здатності гірничого масиву. Розглянуті умови, при яких коефіцієнт анкерування досягає свого максимального значення.

RESEARCH OF INFLUENCING OF PARAMETERS OF A GLASS-FIBRE ANCHOR SUPPORT ON STABILITY OF SIDES OF DEVELOPMENT WORKING

The parameters of a glass-fiber anchor support are determined, which one ensures sufficient stability of sides of development working and conservation of bearing capacity of a mining massif. The conditions are reviewed at which one coefficient of a roof bolting reaches the maximum rating.

В отличие от крепей поддерживающего типа (арочные, трапециевидные и др. податливые металлические крепи), которые традиционно применяются для поддержания подготовительных выработок, анкерная крепь в массиве горных пород формирует конструкцию, обладающую значительной несущей способностью. Известно, что устойчивость системы «анкерная крепь – горный массив» в