

### МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИФФУЗИИ В СТРУКТУРЕ УГЛЯ

Приведено алгоритм, який за допомогою методів молекулярної динаміки та механіки дозволяє здійснити моделювання фольмерівської дифузії метану у вугільному пласті, використання якого буде корисним під час визначення диференціальних газокінетичних параметрів вугілля.

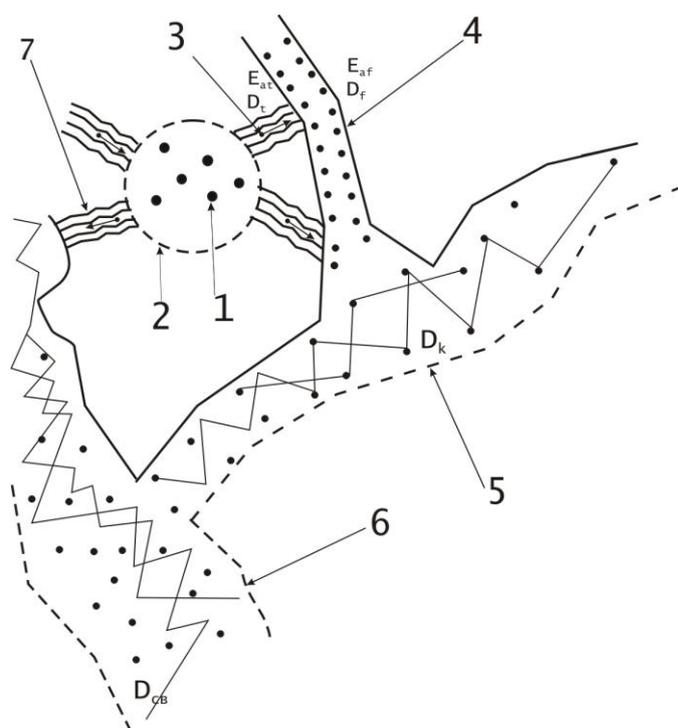
### MODELING THE DIFFUSION IN COAL STRUCTURE

The algorithm, which makes it possible to model the Volmer diffusion in coal seam using the molecular mechanics and dynamics method, the use of which will profit during definition of differential gas-kinetic parameters of coal, is presented.

При разработке различных способов управления газодинамическим состоянием углепородного массива важным этапом является оценка диффузионного процесса при нарушении равновесия массива вследствие ведения горных работ. При этом в расчетах параметров диффузии десорбирующегося газа, как правило, пользуются эффективным значением коэффициента диффузии. Подобное осреднение существенно упрощает расчеты, но при этом теряется информация о конфигурации сорбционного пространства угля, а также некоторые особенности, связанные с физическими процессами, лежащими в основе того или иного типа диффузии. Рассмотрим их кратко.

Выделяют, как известно, четыре типа диффузии. Первый [1], называемый свободной диффузией, имеет место при размере угольной поры, превышающем длину свободного пробега молекулы газа. Коэффициент диффузии при данном типе диффузии изменяется в пределах  $10^{-8} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Второй тип диффузии – кнудсеновская диффузия [1], имеет место при диаметре поры, меньшей длины свободного пробега молекулы. Коэффициент кнудсеновской диффузии изменяется в пределах  $10^{-2} - 10^{-4}$  см<sup>2</sup>/с. Фольмеровская диффузия [1] протекает при ширине поры, значительно меньшей длины свободного пробега молекулы. Следует отметить, что в данных порах значительная часть молекул находится в адсорбированном состоянии, поэтому в диффузионном процессе участвует только та часть молекул, энергия которых достаточна для преодоления энергии диффузии, поэтому коэффициент диффузии при этом типе массопереноса снижается с повышением температуры [1].

На основе описанных выше типов диффузии модель выхода метана из угольного вещества будет выглядеть следующим образом (рис. 1).



1 – молекула метана; 2– закрытая микропора угля; 3 – область, где реализуется диффузия метана в твердом скелете угля; 4 – пора или микротрещина, в которой реализуется фольмеровская диффузия; 5 – макропора или трещина, в которой реализуется кнудсеновская диффузия; 6 – макротрещина, в которой реализуется свободная диффузия; 7– область непосредственного перехода метана из твердотельной диффузии в свободную

Рис. 1 – Схематическое представление выхода метана из угольного вещества с учетом иерархичности его структуры

Согласно построенной модели, метан, первоначально содержащийся в растворенном виде в твердом скелете угля, в сорбированном – в закрытых микропорах и открытых фольмеровских порах, при нарушении сорбционного равновесия угольного пласта начинает диффундировать в сторону уменьшения концентрации. При этом находящийся в закрытых микропорах и в твердом скелете угля метан (поз. 2 и 3 на рис. 1), путем диффузии через его твердый скелет диффундирует в фольмеровские поры (поз. 4 на рис. 1). Далее метан диффундирует в фольмеровских порах до выхода в поры и трещины, где реализуется кнудсеновская диффузия (поз. 5 на рис. 1), и диффундирует по ним до выхода в поры и трещины, где движется по механизму свободной диффузии (поз. 6 на рис. 1). При рассмотрении данной модели следует учитывать, что в некоторых случаях может осуществляться непосредственный переход метана, например, из твердого скелета угля в трещины со свободной диффузией (поз. 7 на рис. 1).

Параметры диффузии метана в твердом скелете угля установлены в работе [2].

Дальнейшим шагом является определение параметров диффузии метана в фольмеровских порах, размер которых составляет порядка  $10 - 100 \text{ \AA}$  [1]. Определение параметров диффузии метана в таких порах возможно только с помощью метода молекулярной динамики, основанном на решении уравнений

Ньютона для атомов, входящих в исследуемую молекулярную систему [2]:

$$F_i = m_i a_i = -\frac{d}{dr_i} U(r_i), \quad (1)$$

где  $m_i$  – масса  $i$ - того атома;  $a_i$  – ускорение  $i$ - того атома;  $r_i$  – положение  $i$ - того атома;  $F_i$  – сила действующая на атом, задаваемая потенциалом взаимодействия  $U(r_i)$ , определяемым уравнением [2]:

$$f = U(r - r_{0i}, K_r, \theta - \theta_{0i}, K_\theta, SC, SF, V_i, n, r_{ij}^*, \varepsilon_i, q_i) \quad (2)$$

где  $r$  и  $r_0$  – соответственно длина валентной связи и ее равновесное значение;  $K_r$  – силовая константа валентного взаимодействия;  $\theta$  и  $\theta_0$  – валентный угол связи и равновесное его значение;  $K_\theta$  – силовая константа для деформационного взаимодействия;  $CS$  и  $SF$  – параметры, учитывающие ангармонизм колебаний соответственно валентных и деформационных колебаний;  $V_n$  – потенциалы, определяющие высоты барьеров конформационных переходов, обусловленные только торсионными взаимодействиями;  $n$  – кратность торсионных барьеров;  $r_{ij}$  – расстояние между атомами;  $\varepsilon_i$  и  $r_{ij}^*$  – параметры дисперсионного взаимодействия;  $q_i$  – заряд  $i$ -той частицы.

Для интегрирования уравнений (1), воспользуемся алгоритмом «чехарда», который предусматривает, что скорости рассчитываются в средней точке между определениями координат и наоборот [2]:

$$v(t+dt/2) = v(t-dt/2) + a(t) dt; \quad (3)$$

$$r(t+dt) = r(t) + v(t+dt/2) dt. \quad (4)$$

Применение обозначения  $dt$  в этих уравнениях связано с тем, что численное решение дифференциального уравнения (1) предполагает, что при расчете используется бесконечно малое приращение. Один цикл интегрирования в этом алгоритме включает три шага: на первом рассчитывается  $a(t)dt$ , основанный на  $r(t)$ ; второй шаг включает расчет  $v(t+dt/2)$ ; на третьем рассчитывается  $r(t+dt)$ . Скорость в момент времени  $t$  затем рассчитывается как среднее арифметическое:

$$v(t) = (v(t+dt/2) + v(t-dt/2))/2. \quad (5)$$

При моделировании будем применять так называемое уравнение термостата для поддержания температуры молекулярной системы в заданном значении. Дело в том, что при интегрировании уравнений Ньютона численным методом всегда имеет место некоторая ошибка из-за разложения уравнения Ньютона (1) в ряд Тейлора. Накопление этой ошибки приводит к потерям энергии, и, таким образом, получается, будто молекулярная система «теряет»

энергию. Еще одной причиной, почему применяется уравнение термостата, является нередко используемая в расчетах переключающая функция. Эта функция также вносит некоторые ошибки в расчет энергии. Уравнение термостата имеет вид [2]:

$$\lambda = \left[ 1 + \frac{dt}{\tau} \left( \frac{T_0}{T_t} - 1 \right) \right]^{1/2}, \quad (6)$$

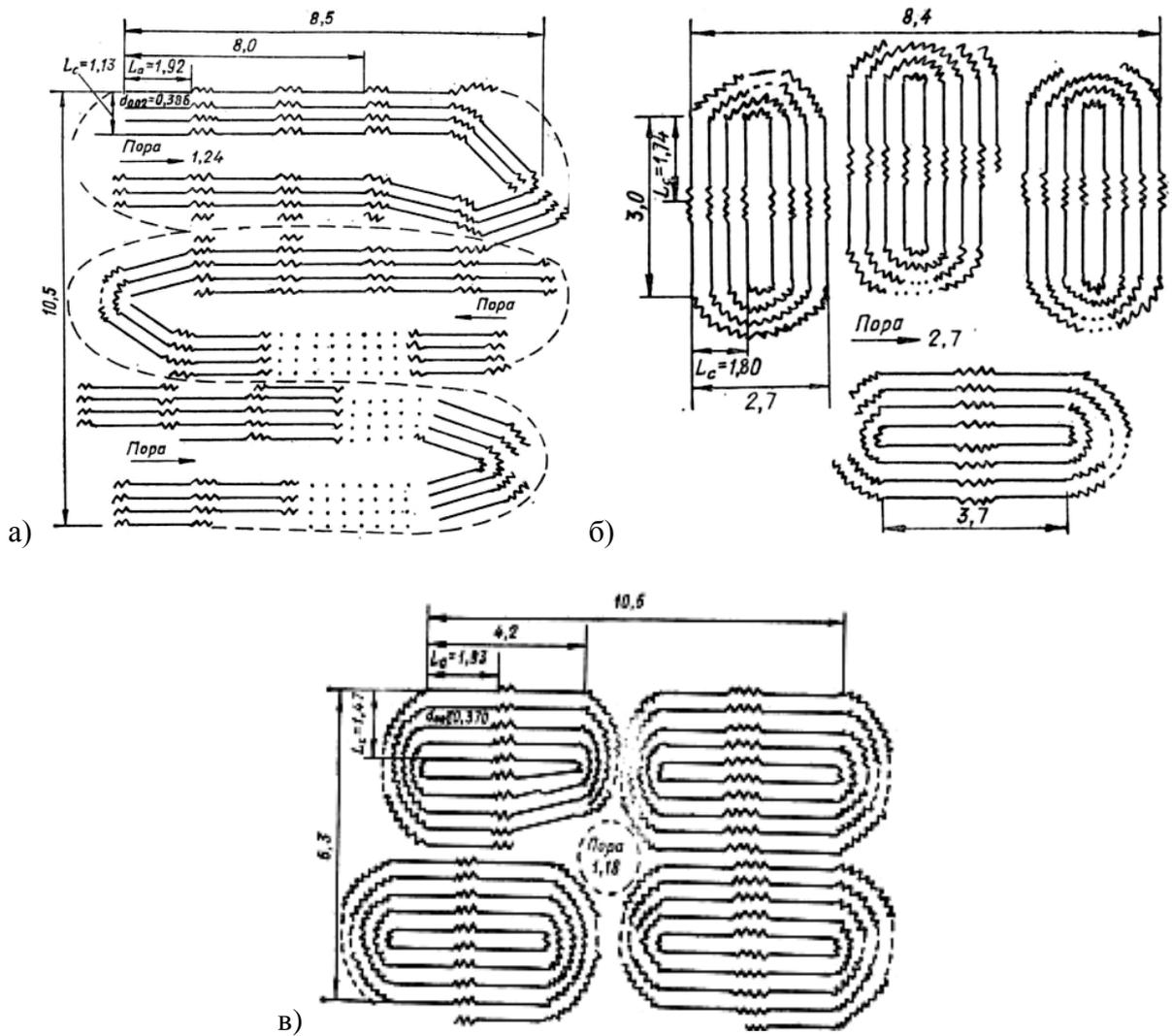
где  $\tau$  – время релаксации температуры;  $T_0$  – заданное значение температуры;  $T_t$  – значение температуры в данный момент времени.

Для поставленных в работе задач время релаксации температуры  $\tau$  примем равным наиболее оптимальному значению 0,1.

С учетом выбранного метода необходимо построить молекулярную модель поверхности поры угольного вещества разных степеней его метаморфизма. Полученные на основе малоугловой рентгеноסקопии представления о пористой структуре угля описаны в работе [2] (рис. 2), а основные принципы построения молекулярных моделей угля были определены предыдущих работах [2, 3]. При этом, исходя из характера потенциала Леннард-Джонса, согласно которому энергия притяжения между атомами молекул убывает пропорционально шестой степени расстояния между ними, стенку поры достаточно принять однослойной. Действительно, как было установлено [2], равновесное расстояние между молекулой метана и стенкой поры составляет 3,4 Å, в то же время, примерно такое же расстояние – 3,5–3,8 Å, составляет межслоевое расстояние. Таким образом, влияние второго слоя будет в  $2^6=64$  раза меньше, чем первого.

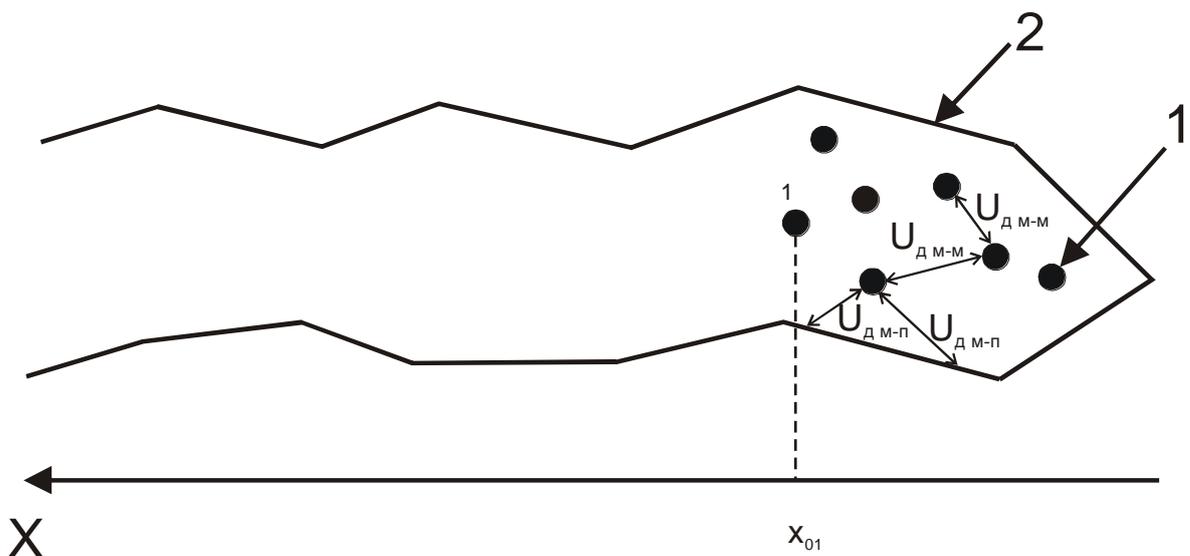
Построение модели производилось по разработанной в работах [2, 3] методике. В качестве силового поля было принято силовое поле ММ+. Были построены модели поры угля с содержанием углерода 87,7% размерами 80×40×12 Å, 80×40×10 Å, 80×40×9 Å (см. рис. 2), содержащие примерно по 7500 атомов. Внутри модели поры помещалось 300 молекул метана.

Таким образом, алгоритм определения коэффициента диффузии метана в угле имеет следующий вид. Задаются координаты всех атомов построенной модели поры угольного вещества определенной степени метаморфизма, а также находящихся внутри молекул метана (рис. 3).



а – 88,1%; б – 89,2%; в – 91,8% [4]

Рис. 2 – Надмолекулярная организация углей с содержанием углерода:



1 – молекула метана; 2 – стенка поры

Рис. 3 – Расчетная модель молекул метана в микропоре в начальный момент времени

В начальный момент времени молекулы метана находятся в равновесии, что достигается оптимизацией положения молекул методом сопряженных градиентов [2]. С началом моделирования задаются начальные скорости молекул метана исходя из распределения Максвелла.

Следующим шагом является определение смещений молекул метана в зависимости от времени. Делается это поэтапно на основе метода молекулярной динамики следующим образом (рис. 4). На первом этапе, в момент времени  $t=0$  определяется энергия системы пара – молекула по формуле (2). На втором по формуле (1) вычисляется сила, действующая на каждую молекулу метана со стороны атомов стенки поры. На третьем этапе для определения компонент вектора скоростей и координат молекулы интегрируются полученные уравнения Ньютона в соответствии с алгоритмом «чехарда» по формулам (3) – (5). На четвертом скорость молекулы умножается на величину  $\lambda$  в соответствии с формулой (6) для поддержания температуры в указанном постоянном значении. Пятым этапом является запись в файл в виде электронной таблицы полученных на третьем шаге алгоритма координат молекул метана  $x$ ,  $y$  и  $z$ . На шестом времени  $t$  дается приращение  $dt$ , и осуществляется переход к первому этапу, пока не будет достигнута необходимая продолжительность моделирования  $T$ .

По полученным данным электронной таблицы коэффициент диффузии можно получить следующим образом [5] (рис. 5):

$$D_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(x_{0i} - x_i)^2}{2t}; D_y = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(y_{0i} - y_i)^2}{2t}; D_z = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(z_{0i} - z_i)^2}{2t}, \quad (7)$$

где  $x_{0i}$ ,  $y_{0i}$ ,  $z_{0i}$  – координаты начального положения  $i$ -той молекулы метана;  $x_i$ ,  $y_i$ ,  $z_i$  – координаты  $i$ -той молекулы в момент времени  $t$ ;  $N$  – количество молекул метана в исследуемой системе.

Средний коэффициент диффузии молекул метана можно определить как среднее арифметическое коэффициентов  $D_x$ ,  $D_y$ ,  $D_z$ :

$$D = \frac{1}{3}(D_x + D_y + D_z). \quad (8)$$

Таким образом, приведенный алгоритм моделирования фольмеровской диффузии позволяет определить коэффициенты диффузии для данного типа диффузии как составной части построенной модели.

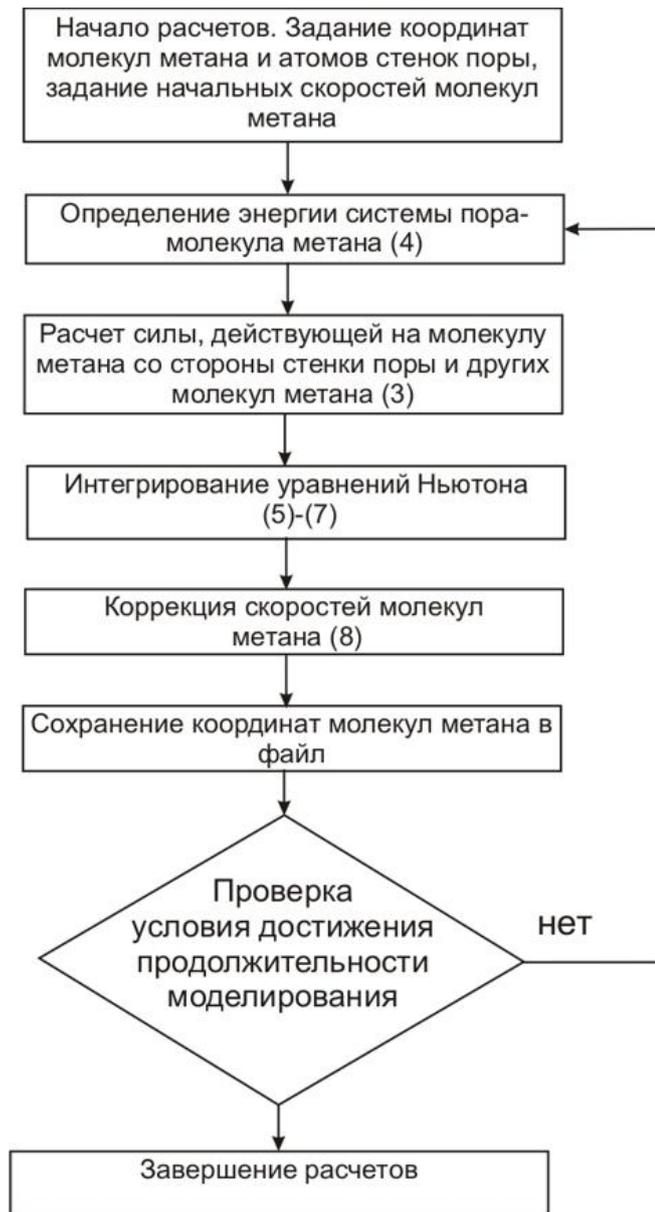


Рис. 4 – Алгоритм моделирования фольмеровской диффузии в порах угля

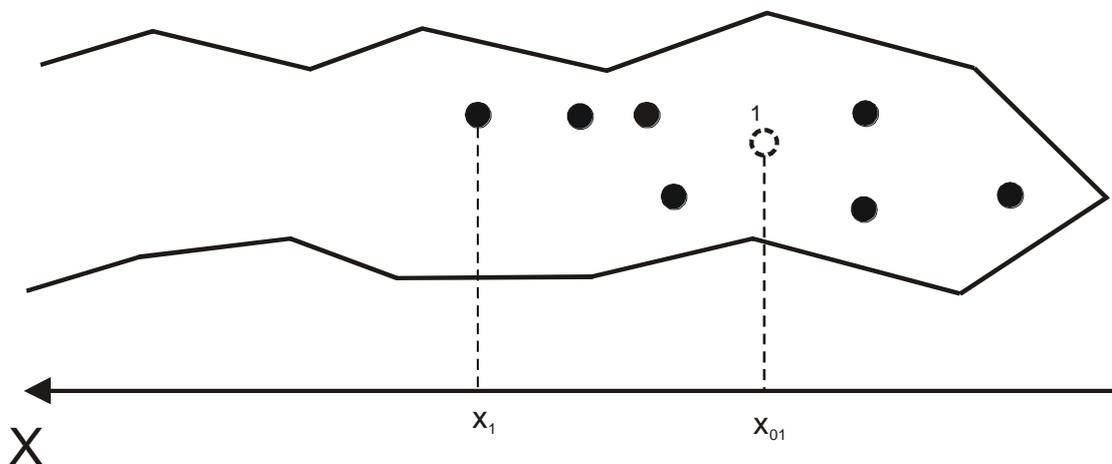


Рис. 5 – К определению коэффициента диффузии метана в микропорах угля

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев, Ю. Н. Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Малышев Ю. Н, Трубецкой К. Н., Айруни А. Т. – М.:Изд-во Академии горных наук, 2000. – 519 с.
2. Минеев, С. П. Активация десорбции метана в угольных пластах / Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г. – Днепропетровск: Вебер, 2007. – 252 с.
3. Корнилов, М. Г. Молекулярно-механическая модель структуры угольного вещества/ М. Г. Корнилов//Геотехническая механика: межвед. сб. научных трудов. –Днепропетровск.– 2006.– Вып. 62. – С. 42–49.
4. Саранчук, В. И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля /В. И. Саранчук, А. Т. Айруни, К. Е. Ковалев .– К.: Наукова Думка, 1988. – 190 с.
5. Старостенков, М. Д. Исследование атомной структуры симметричных границ зерен в чистом Ni / М. Д. Старостенков, Р. Ю. Ракитин, Е. Г. Харина //Материалы V Международной научно-технической школы-конференции. – М.: МИРЭА, 2008. – С. 138– 141.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. С.П. Мінєєвим 18.08.09*