

9. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. - М.: Наука, 1987. - 310 с.
10. Бобин В.А. Сорбционные процессы в природном угле. - М.: ИПКОН СССР, 1987. - 135 с.
11. Малышев Ю.Н. Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Ю.Н. Малышев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни. - М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. - 519 с.
12. Кирюков В.В. Наноструктуры ископаемых углей – генераторы и коллекторы метана / В.В. Кирюков, О.А. Куш, В.Н. Новикова // Геотехническая механика. - Днепропетровск: ИГТМ НАНУ. - 2005. - № 53. - С. 65-72.
13. Бобин В.А. О свойствах каменного угля как природного наноматериала // Горный журнал. - 2005. - № 4. - С. 27-30.
14. Фролков Г.Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков // Уголь. - 2005. - №2. - С. 18-21.
15. Протасов. Ю.И. Возможный механизм образования метана // Известия вузов. Горный журнал. - 1993. - № 8. - С. 1-2.
16. Ван Кревелен Д.В. Наука об угле / Д.В. Ван Кревелен, Ж. Шуер. - М.: Госгортехиздат, 1960. - 238 с.
17. Гольдштейн Р.В. Структура разрушения (условия деформирования, эшелоны трещин) / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. - М.: Изд-во ИПМ АН СССР, 1978. - 215 с.

### **УДК 642.411.322:533.15**

Д-р техн. наук С.П. Минеев, канд. техн. наук А.А. Прусова,  
канд. техн. наук М.Г. Корнилов (ИГТМ НАН Украины),  
канд. техн. наук А.А. Рубинский (МакНИИ)

### **ДАВЛЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО МЕТАНА В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ**

Визначено залежність для розрахунку тиску адсорбованого метану у вугільному пласті, що враховує міжмолекулярні взаємодії в системі «метан-вугілля». Проведені чисельні розрахунки та встановлені закономірності зміни тиску адсорбованого метану у вугільному масиві.

### **PRESSURE OF THE ADSORBED METHANE IN A COAL LAYER**

Dependence for the calculation of pressure of the adsorbed methane in a coal layer, taking into account intermolecular cooperation's in the system «methane-coal» is defined. Numerical calculations are conducted and conformity to the law of change of the adsorbed pressure of methane in a layer at the increase of degree of filling of pores by gas is set.

По данным многочисленных исследований [1-4], основной резервуар запасов метана в угольном массиве составляет сорбированная газовая фаза, являясь тем самым одним из определяющих факторов, характеризующих газодинамическое поведение и степень газоотдачи массива при нарушении его равновесного состояния. Поэтому физическая корректность описания неравновесных сорбционных процессов в многофазной угольной среде в настоящее время особо актуальна в научно-технических разработках, связанных с предотвращением газодинамических проявлений горного давления при ведении горных работ, а также с промышленной добычей шахтного метана. При исследовании механизма и условий нарушения сорбционного равновесия в угольном пласте, особенно приводящих к развязыванию газодинамических явлений, первостепенное значение имеет такое физическое понятие, как давление адсорбированного углем метана и методика его расчета.

В молекулярной физике под давлением газа принято считать силу, с которой молекулы, сталкиваясь со стенками сосуда, действуют на них. Поэтому при численных расчетах, связанных с сорбцией и десорбцией метана в угольном массиве, обычно пользуются понятием приведенного давления, под которым понимают давление газа, переведенного из адсорбированного состояния в свободное. При этом расчеты производят, рассматривая находящийся в поровом пространстве газ как идеальный, пренебрегая межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекул. Вследствие этого считают, что адсорбированный метан в микропорах угля, моделируемый как идеальный, подчиняется уравнению Клапейрона-Менделеева, согласно которому зависимость давления адсорбированного газа  $P$  от его количества  $\nu$  имеет линейный характер  $PV = \nu R_T T$ , ( $R_T$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура,  $V$  – объем адсорбированного газа).

Если следовать физической корректности, то под давлением адсорбированного метана в микропорах угля необходимо понимать давление, обусловленное силовым полем межмолекулярного взаимодействия метана со стенками пор и молекул газа между собой. Эти взаимодействия, как обосновано в работе [5], имеют ван-дер-ваальсовый характер. В то же время анализ теорий, описывающих поведение сорбированного газа в микропористом пространстве угля показал, что ряд теорий позволяет моделировать лишь локализованную адсорбцию [6-8]. Это удовлетворительно описывает адсорбцию на макропористых адсорбентах, но не внутрипоровое взаимодействие молекул газа. Другие модели, например, теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [3, 9], теория Поляни [10], хотя и разработаны для микропористых адсорбентов, однако учет объемного потенциала адсорбции в некоторой степени ограничивает возможность исследования динамических характеристик молекул в микропорах. А уравнение состояния сорбированного газа Генри [11] позволяет описывать адсорбцию только при малых давлениях. Поэтому для расчета давления адсорбированного метана в порах угольного вещества за основу было взято уравнение состояния Хилла [10], которое представляет собой вариант уравнения с вириальными коэффициентами [11], но с учтенным коэффициентом парного дисперсионного взаимодействия частиц. Вследствие этого указанное уравнение более достоверно описывает адсорбцию инертных молекул газа, к числу которых относится метан в пористом пространстве угля.

Это уравнение состояния имеет вид [10]:

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

где  $k_1' = k_1 b_2$ ;  $k_1$  – константа Генри;  $k_2 = \frac{2a_2}{b_2 RT}$ ;  $a_2$ ,  $b_2$  – константы, характеризующие взаимодействие между молекулами:  $a_2$  – учитывает парное взаимодей-

ствие,  $b_2$  – имеет смысл обратной площади поверхности адсорбента, занимаемой одним молекулами адсорбата при максимальном заполнении объема газом;  $\theta$  – степень заполнения пор газом.

Константа Генри  $k_1$  в соотношении (1) представляет собой константу уравнения состояния адсорбированного газа в веществе, характеризующегося линейной связью между величиной адсорбции и давлением. При использовании модели Хилла эта константа характеризует начальный участок изотермы адсорбции и ее можно определить по формуле [12]:

$$k_1 = \frac{1}{V_f} \int_{r \in V} \exp\left(-\frac{U(r)}{kT}\right) dr, \quad (2)$$

где  $V_f$  – нормировочный множитель;  $V$  – объем микропоры.

Константы  $a_2$  и  $b_2$  в уравнении (1) имеют тот же физический смысл, что и константы в уравнении Ван-дер-Ваальса, характеризующие соответственно притяжение и отталкивание между молекулами адсорбата, а также межмолекулярные взаимодействия между сорбатом и сорбентом. Их значения определяются энергией взаимодействия сорбата с сорбентом по аналогии с константами уравнения Ван-дер-Ваальса следующим образом [13]:

$$a_2 = -2\pi N_A^2 \int_d^{\infty} U(r) r^2 dr; \quad (3)$$

$$b_2 = \frac{2}{3} N_A \pi d^3, \quad (4)$$

где  $N_A$  – число Авогадро;  $d$  – диаметр молекулы метана;  $U(r)$  – потенциальная энергия взаимодействия молекул газа со стенками пор;  $r$  – расстояние между молекулой и стенкой поры.

Взаимосвязь потенциальной энергии взаимодействия молекул метана со стенкой поры  $U(r)$  установлена на основе теоретических исследований, проведенных в работе [5] и представлена на рисунке 1.

Как видно из рисунка 1, зависимость  $U(r)$  имеет характер потенциала Леннарда-Джонса, выраженного через параметр  $\varepsilon$ , соответствующий минимуму потенциальной энергии, который, в свою очередь, экспоненциально зависит от радиуса пор  $r$ . Этот график можно описать функцией вида [14]:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

где  $\sigma$  - расстояние между молекулами, при котором энергия их взаимодействия равна нулю.

Подставляя (5) в уравнение (3) получим:

$$a_2 = 8\pi N_a^2 \varepsilon \left( -\frac{\sigma^{12}}{9d^9} + \frac{\sigma^6}{3d^3} \right). \quad (6)$$

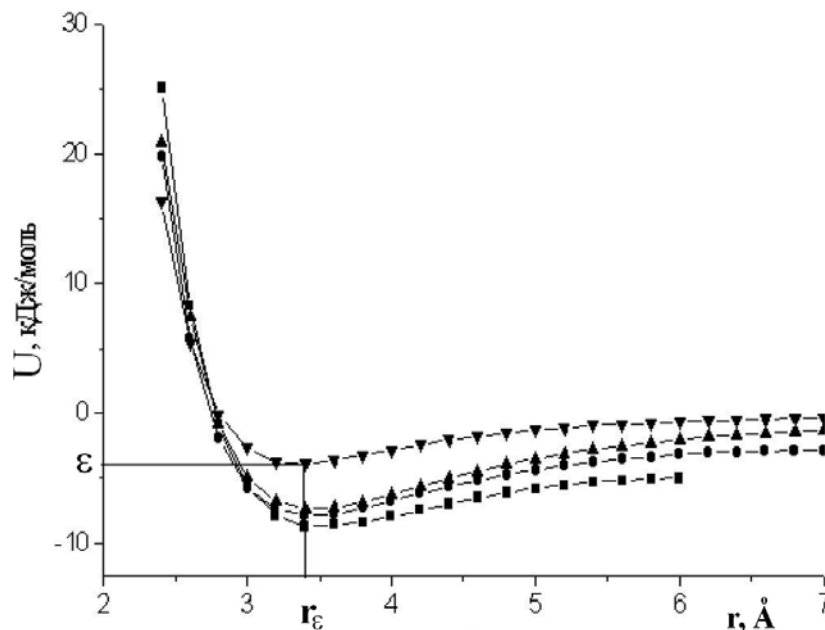


Рис. 1 – Энергия взаимодействия молекул метана со стенками пор угля при различном расстоянии между ними -  $r$ :  $\blacksquare, \bullet, \blacktriangle, \blacktriangledown$  – соответственно для пор диаметром 12, 14, 22 Å и плоской поверхности

При взаимодействии молекул метана с угольным веществом взаимосвязь минимума потенциальной энергии  $U_p^{\min}$  с радиусом пор  $R$  можно в соответствии с рисунком 1, аппроксимировать функцией вида:

$$U_p^{\min} = \varepsilon = A \exp(-R/t) + U_0, \quad (7)$$

где  $A, t, U_0$  – параметры аппроксимации, равные соответственно 6,69 кДж/моль, 16,3 Å и 3,8 кДж/моль.

С учетом зависимости параметра  $\varepsilon$  от радиуса микропоры (7) выражение (6) примет вид:

$$a_2 = 8\pi N_A (6,7 \exp(-\frac{R}{16,3}) + 3,8) \left( -\frac{\sigma^{12}}{9d^9} + \frac{\sigma^6}{3d^3} \right). \quad (8)$$

Для молекул метана можно принять, что  $d = 4,16 \text{ \AA}$  и  $\sigma = 1,7 \text{ \AA}$  [5]. Поэтому соотношение (8) запишется в виде:

$$a_2 = 0,56 \exp(-\frac{R}{16,3}) + 0,32. \quad (9)$$

После подстановки (9) в уравнение (1) выражение для определения давления адсорбированного метана в угольном массиве окончательно примет вид:

$$P = \frac{\theta}{9 \times 10^{-8} (1 - \theta)} \exp \left[ \frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2674}{T} (0,323 - 0,56 e^{-R/16,3}) \theta \right]. \quad (10)$$

Таким образом, уравнение (10) позволяет с учетом межмолекулярного взаимодействия фаз в газонасыщенном угольном пласте определить давление адсорбированного метана в зависимости от температуры пласта  $T$ , размеров пор  $R$  и степени насыщения их газом  $\theta$ . Результаты расчета этого давления в порах угля радиусом 10, 15, 20 и 25  $\text{\AA}$  при температуре 320 К приведены на рисунке 2. Как видно из рисунка 2, полученные зависимости имеют пологий участок, где давление адсорбированного метана практически не возрастает. При этом на графиках наблюдаются два порога резкого повышения адсорбционного давления метана в угольном пласте. Это можно объяснить тем, что на начальном этапе, когда происходит заполнение пор метаном, газ ведет себя как идеальный и его внутреннее давление существенно превышает силы отталкивания, а при некотором критическом значении сорбции силы отталкивания начинают проявлять себя, в связи с чем и наблюдается резкое возрастание давления метана. С увеличением размера пор и, соответственно, объема вмещающего порами газа, интервал стабильного адсорбированного давления возрастает (рис. 2а). При повышении степени заполнения пор метаном больший участок стабильного давления имеют поры меньшего размера.

При установлении закономерности изменения давления адсорбированного метана с увеличением глубины залегания угольного пласта учитывалось, что геотермический градиент для Донецкого бассейна составляет, в среднем 2,4° С на 100 м [15]. При этом температура на глубине 400 м равняется, примерно, 20,5° С. Результаты расчета давления адсорбированного метана на различной глубине залегания угольного пласта представлены на рисунке 3.

Представленные на рисунке 3 графики аппроксимируются линейной функцией вида:

$$P[\text{МПа}] = aN + b, \quad (11)$$

где  $a$  и  $b$  – параметры аппроксимации, значения которых приведены в таблице 1.

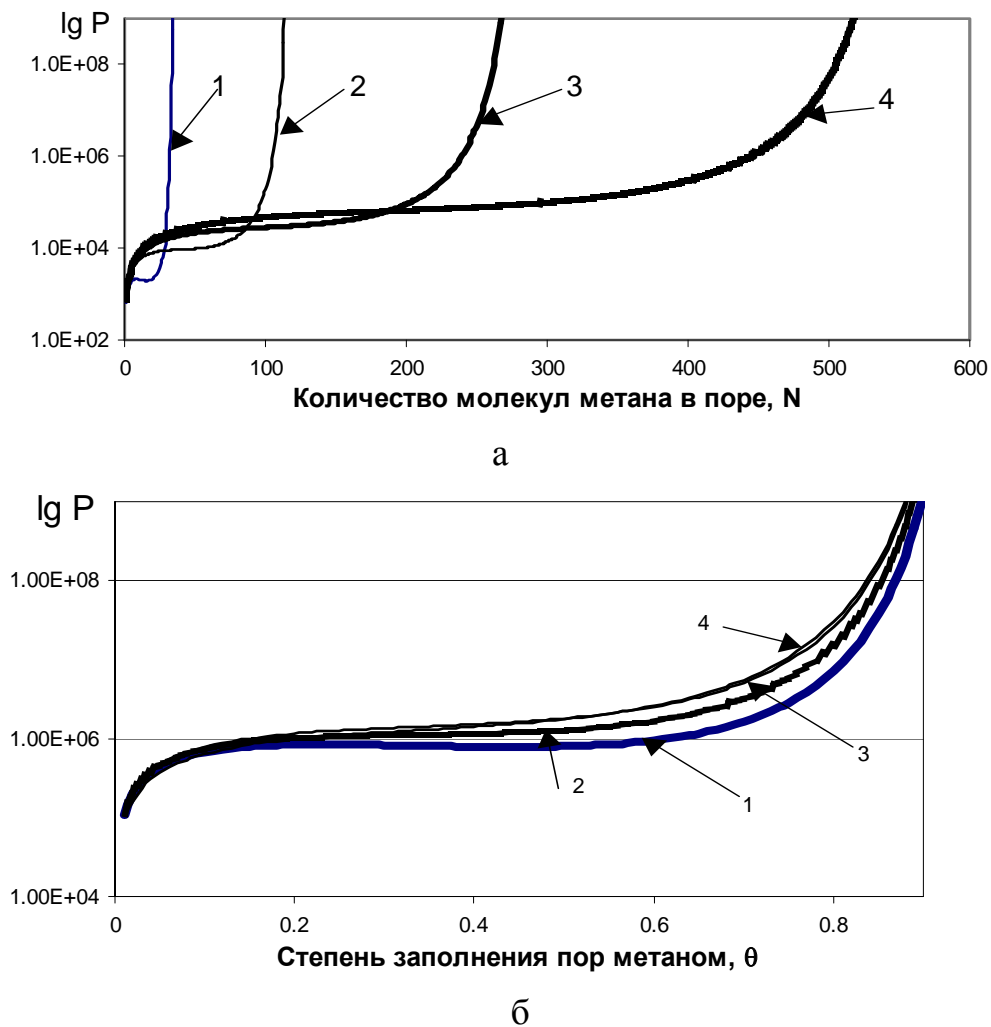


Рис. 2 - Давление адсорбированного метана в угольном пласте в зависимости от объема (а) и степени заполнения (б) газом пор радиусом: 1 –10 Å, 2 –15 Å, 3 –20 Å, 4 –25 Å

Из рисунка 3 видно, что влияние глубины залегания пласта на давление адсорбированного в угле метана, более существенно при высокой степени заполнения пор газом. Так, если при  $\theta = 0,5$  это влияние весьма незначительно, то с увеличением объема заполнения пор метаном, судя по коэффициенту “ $a$ ” из таблицы 1 и по рисунку 3, влияние глубины залегания пласта на давление ад-

сорбированного в угле метана закономерно возрастает. При этом, как и следовало ожидать, большей глубине соответствует большее давление адсорбции.

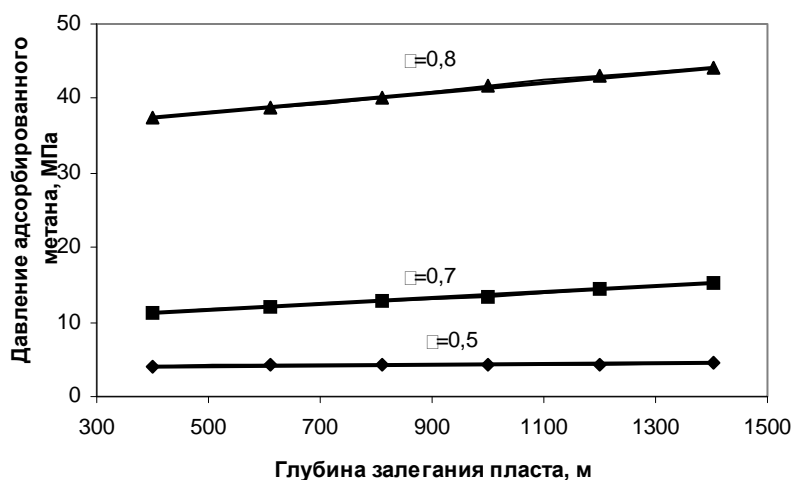


Рис. 3 - Зависимость давления адсорбированного метана в угольном пласте от глубины его залегания при различной степени заполнения пор метаном  $\theta$

Таблица 1 - Параметры аппроксимации зависимости давления адсорбированного метана в угольном пласте от глубины его залегания

Степень заполнения пор метаном	a	b	Показатель достоверности, $R^2$
0,5	$4 \cdot 10^{-4}$	3,97	1
0,7	$4,1 \cdot 10^{-3}$	9,53	1
0,8	$6,7 \cdot 10^{-3}$	34,75	1

Таким образом, проведенный расчет показывает, что методика расчета давления адсорбированного метана, основанная на физической модели, учитывающей силовое поле межмолекулярного взаимодействия в системе «адсорбированный метан- угольный пласт» и степень насыщения угля метаном, позволяет не только уточнять количественные значения расчетных параметров, но и обнаруживать качественно новые закономерности их изменения. Так, например, в результате расчетов установлено, что в отличие от общепринятого мнения [2, 16], для газонасыщенного микропористого пространства угля возможно существование не одного, а двух порогов повышения или, соответственно, понижения адсорбционного давления метана в угольном пласте. Причем в большей степени это характерно для пор меньшего размера. Кроме того, как показывают выполненные расчеты, с увеличением глубины разработки резко повышается влияние степени насыщенности угольных пластов сорбированным метаном на газодинамическое состояние углепородного массива. Эти особенности, обусловленные давлением адсорбированного метана, следует учитывать во всех теоретических расчетах, связанных с описанием геомеханических процессов, происходящих в газонасыщенном угольном массиве, а также при прогнозной оценке газодинамического отклика массива на нарушения его равновесного состояния при добыче угля и газа в шахтах.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – К.: Наукова думка, 1988. – 190 с.
2. Эттингер И.Л. Газоёмкость ископаемых углей / И.Л. Эттингер. – М.: Недра, 1966. – 222 с.
3. Бобин В.А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура / В.А. Бобин. – М.: Институт проблем комплексного освоения недр, 1987. – 136 с.
4. Алексеев А.Д. Прогноз и управление состоянием горного массива / А.Д. Алексеев, Н.С. Сургай. – К.: Наукова думка, 1994. – 200 с.
5. Минеев С.П. Активация десорбции метана в угольных пласта / С.П. Минеев, А.А. Прусова, М.Г. Корнилов. – Днепропетровск: Вебер (Днепропетровское отделение), 2007. – 252 с.
6. Черемской П.Г. Поры в твердом теле / П.Г. Черемской, В.В. Слезов, В.И. Бетехтин. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 376 с.
7. Gregg, S.J. Surface Area and Porosity / S.J. Gregg, K.S. W. Sing. – London and New York: Academic Press, 1967. – 371 p.
8. Эттингер И.Л. Распределение метана в порах ископаемых углей / И.Л. Эттингер. – М. Наука, 1975. – 112 с.
9. Дубинин М.М. Микропористые структуры углеродных сорбентов / М.М. Дубинин // Адсорбция в микропорах. – М.: Наука, 1983. – С. 186 – 192.
10. Zhou L.A. Simple Isotherm Equation for Modeling the Adsorption Equilibria on Porous Solids over Wide Temperature Ranges [Text] / L. Zhou, J. Zhang // Langmuir, 2001, Vol. 17. – P. 5503 – 5507.
11. Okambawa R. Gas-Solid Interaction and the Virial Description of the Adsorption of Methane on Steam-Activated Carbon / R. Okambawa, H. Benaddi, J.-M. St-Arnaud, Tapan K. Bose // Langmuir №16, 2000. – P. 1163 – 1166.
12. Myers A. L. Characterization of adsorbents by energy profile of adsorbed molecules / A.L. Myers, F. Siperstein // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – P. 73 –81.
13. Кузьмичев В.Е. Законы и формулы физики / В.Е. Кузьмичев. – К.: Наукова думка, 1989. – 862 с.
14. Бобин В.А. Оценка энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата в микропорах угля / В.А. Бобин, В.Н. Зимаков, В.Н. Одинцев // ФТПРПИ. – 1989.– № 5. – С. 48 – 56.
15. Гаркаленко И.А. Методика геофизических исследований скважин Донбасса / И.А. Гаркаленко, В.Ю. Зайченко, А.Ф. Михедько, Н.П. Развалов. – К.: Наукова думка, 1971. – 156 с.
16. Ходот В.В. Физико-химия газодинамических явлений в шахтах / В.В. Ходот, М.Ф. Яновская, Ю.С. Премыслер и др. – М.: Наука. – 1973. – 140 с.

**УДК 622.831.322: 537.531**

Канд. техн. наук С.Ю. Макеев, канд. техн. наук С.Ю. Андреев,  
канд. техн. наук В.И. Лойк, ведущий инженер Г.А. Рыжов  
(ИГТМ НАН Украины)

### **ОЦЕНКА СОСТОЯНИЯ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ**

Як доповнення до стандартних геофізичних методів пропонується з метою розширення їх інформативності застосовувати електромагнітне зондування масиву. Приведений математичний опис поширення випромінювання в тришаровому середовищі, що моделює гірський масив. Отримані залежності напруженості поля від діелектричних властивостей порід для хвиль, що проходять та відбиваються.

### **ESTIMATION OF THE ROCKS ARRAY STATE BY THE ELECTROMAGNETIC SOUNDING METHOD**

To apply the array electromagnetic sounding is offered as adding to the standard geophysical methods with the purpose of their informing expansion. Mathematical description of radiation distribution in an environment with three layers, which designing a mountain range is resulted. Dependences of the field tension on rock dielectric properties for the terms of the reflected and passing waves are got.