

УДК 66-971

В.Г. Смирнов, А.Ю. Манаков, В.В. Дырдин, З.Р. Исмагилов

ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗОВАНИЯ И РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА В ПОРАХ ПРИРОДНОГО УГЛЯ

В процессе метаморфизма угольного вещества образуется большое количество газообразных углеводородов, в основном метан. Количество метана, образующегося при формировании одной тонны каменного угля, измеряется (при нормальных условиях) сотнями кубических метров. Часть газа выветривается или уносится с потоками фильтрующихся через пласт жидкостей, часть остается. Метан занимает свободное поровое пространство угля, сорбируется на стенках пор, растворяется в твердом веществе угля [1]. Несмотря на многолетние исследования взаимодействия метана с углем, некоторые вопросы еще не полностью изучены.

В процессе ведения горных работ выделяющийся метан делает взрывоопасным шахтный воздух, влияя [2] на производительность и на

безопасность горного производства. В зависимости от условий залегания конкретного пласта измеренное давление газа в пробуренных и герметизированных скважинах составляет порядка $P = 0.4\gamma h$, а иногда достигает величины $P = \gamma h$, здесь $\gamma = 25000 \text{ H/m}^3$ - средний объемный вес вышележащих пород, h - глубина залегания пласта от дневной поверхности. В настоящее время в Кузбассе разрабатываются пласти с глубиной залегания 400 метров и более, а в Донбассе средняя глубина разрабатываемых угольных пластов уже превзошла 800 метров. В некоторых угольных пластах возникают термодинамические условия, соответствующие условиям [3] стабильного существования газогидратов метана.

В настоящей работе представлены результаты

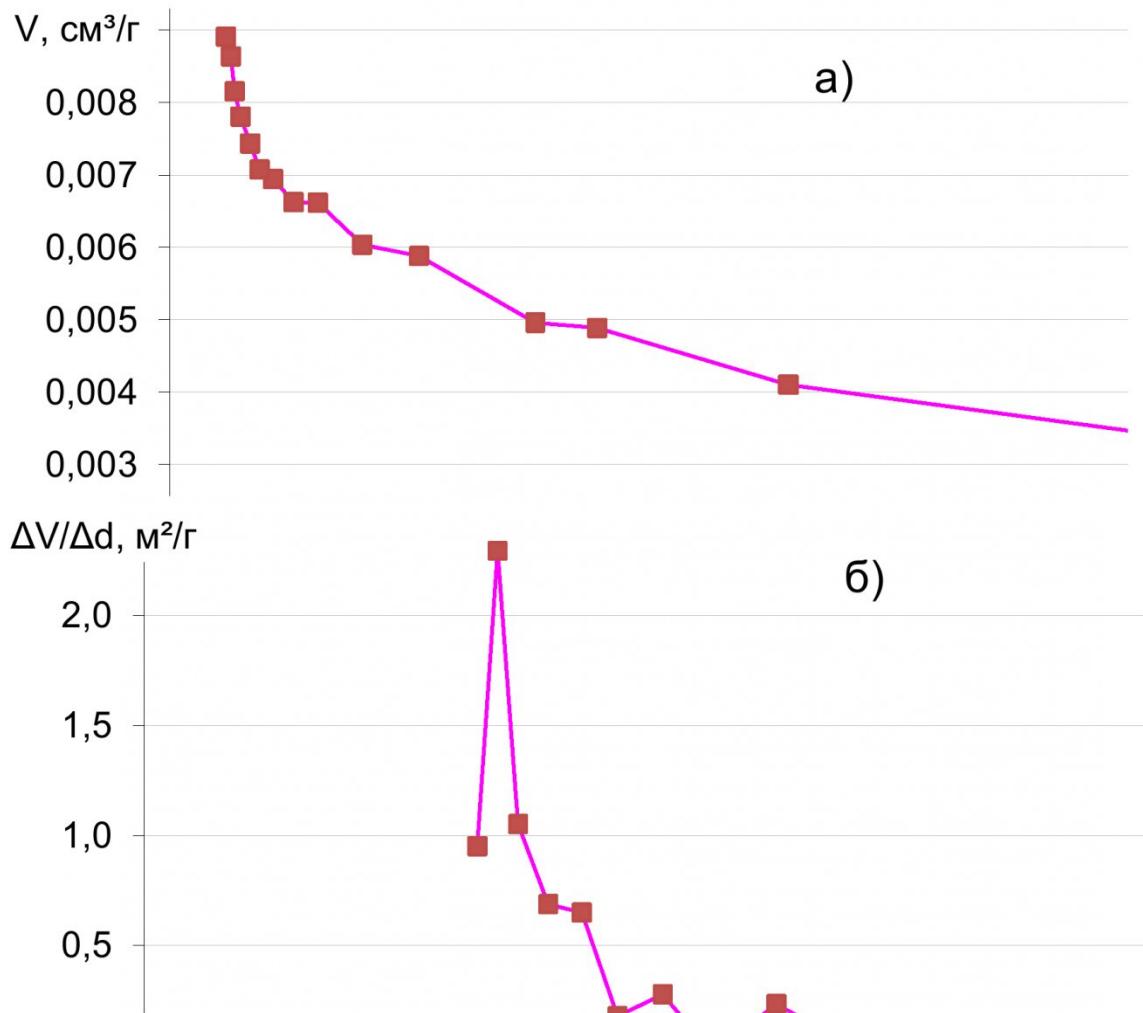


Рис. 1 Интегральное (а) и (б) дифференциальное распределение пор по размерам в образце природного угля, d – средний диаметр пор, нанометр.

лабораторных исследований по образованию газогидратов метана в порах природного угля, определены термодинамические условия образования газогидратов в порах угольной матрицы при влажности, соответствующей термину «воздушно-сухой уголь».

Чтобы оценить пригодность порового пространства природного угля к возникновению в них минимальных ячеек гидрата метана, был проведен стандартный сорбционный анализ, из которого по методике [4] рассчитано распределение по размерам пор. Для анализов использовался тот же уголь, что и для дальнейших экспериментов. Распределение по площади (а) и объему пор (б) угля, в зависимости от среднего характерного размера пор приведено на рис.1.

Установлено, что наибольшая площадь поверхности приходится на поры диаметром порядка $(30-45) \cdot 10^{-10} \text{ м.}$, а наибольший объем, естественно, макропоры со средним диаметром более 500 Ангстрем.

В отличие от законов сорбции и растворимости, переход метана в связанное состояние при образовании и разложении газогидратов происходит при переходе термодинамических параметров через кривую фазового равновесия. Необходимо экспериментально установить наличие пиков газовыделения или газопоглощения в системе «природный уголь – сжатый метан» при варьировании давления и температуры, а также измерить количество метана, переходящего из газовой фазы в связанное состояние и наоборот. Особенность данных исследований в том, что количество воды, способной образовывать гидрат метана, составляет всего лишь несколько процентов от массы угля внутри автоклава. Расчеты показывают, что проектируемая лабораторная установка должна уверенно регистрировать изменение количества вещества в газовой фазе порядка одного процента.

Такая установка разработана в ИНХ СОРАН под рук.д.х.н. Манакова А.Ю. Основными ее элементами были программируемый терmostат и помещенный в него автоклав с углем и метаном. Температура теплоносителя и газовое давление в

Результаты экспериментального исследования термодинамических параметров разложения и образования гидратов метана в порах природного угля.

Дата 2013г.	W, % масс	Образование при охлаждении				Разложение при нагревании			
		Θ_1 , мК/с	P, МПа	Тэксп, К	ΔT_1 , К	Θ_2 , мК/с	P, МПа	Тэксп, К	ΔT_2 , К
25.июн	2,81	2,22	4,48	272,7	5,7	1,04	3,78	275,5	1,2
27.июн	2,81	6,25	2,38	271,9	-0,9	1,11	2,16	268,4	-0,4
29.июн	2,81	6,25	5,30	276,6	3,4	2,08	5,27	278,4	1,6
09.июл	2,95	2,08	4,16	273,2	4,5	0,83	4,17	276,9	0,8
11.июл	2,95	6,25	2,31	268,5	2,5	2,50	2,33	269,4	0,9
16.июл	2,42	4,17	5,34	271,4	8,7	1,04	5,54	278,9	1,5

Даты являются метками экспериментов, проведенных при разных условиях.

автоклаве регистрировались при помощи чувствительных датчиков температуры и давления, сигнал от которых, сформированный АЦП, записывался каждые несколько секунд на компьютер, используемый как самописец. Количество вещества в газовой фазе определялось расчетом по уравнению состояния реального газа.

В автоклав помещался уголь заданной влажности, и создавалось давление метана, близкое к типичному давлению природного метана в угольных порах ненарушенного пласта. Автоклав закрыт, количество метана внутри автоклава не изменяется, но может перераспределяться между газовой фазой и адсорбированной на поверхности угольной матрицы. Автоклав, имеющий теплопроводящие металлические стенки, помещен в криостат с программируемой температурой теплоносителя.

Для оценки точности измерений, рассчитана дисперсия экспериментальных значений давления в автоклаве при постоянной температуре

теплоносителя $\delta P = 4.3 \cdot 10^{-5} \text{ МПа} = 43 \text{ Па}.$ Дисперсия отклонения экспериментальных значений температуры от линейной аппроксимации составила $\delta T = .5 \cdot 10^{-3} \text{ К}.$ Приняв коэффициент Стьюдента равным 2, на основании флуктуаций экспериментальных данных можно рассчитать относительную погрешность измерения температуры (приняв абсолютное значение температуры 300К) и давления (приняв абсолютное значение давления 4МПа):

$$\varepsilon_T = 2 \frac{\delta T}{T} = 2 \frac{10^{-3}}{300} = 0.33 \cdot 10^{-5},$$

$$\varepsilon_P = 2 \frac{\delta P}{P} = 2 \frac{43}{4 \cdot 10^6} = 2.15 \cdot 10^{-5}.$$

Погрешность расчета количества вещества в автоклаве линейно зависит от погрешностей температуры и давления. Приняв статистическую независимость флуктуаций давления и температуры, можно записать

$$\varepsilon_n = \sqrt{\varepsilon_T^2 + \varepsilon_P^2} = 2.2 \cdot 10^{-5}.$$

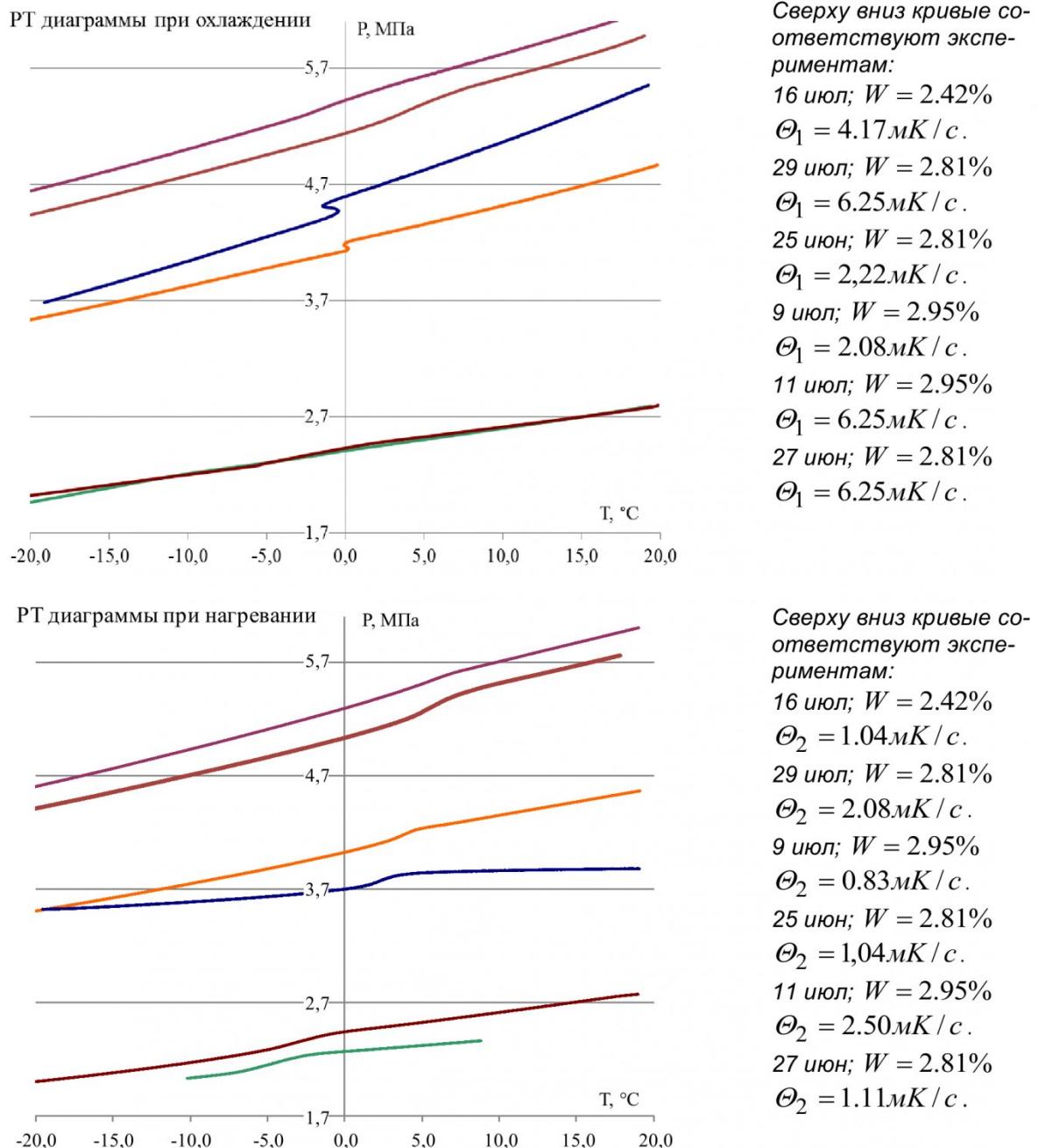


Рис.2. Диаграммы изменения давления и температуры в закрытом автоклаве: сверху – охлаждение, процесс идет справа налево; снизу – нагрев, процесс идет слева направо.

На первом этапе частицы угля марки «К» крупностью 1÷2мм высушивались в течение 4 часов в вакуумной печи при 110°C, затем помещались в эксикатор над парами дистиллированной воды до установления постоянной массы. Процесс насыщения угля влагой и достижения постоянной массы длился несколько суток. Вместо дистиллированной воды нами использовались насыщенные солевые растворы, в этом случае уменьшалось парциальное давление паров воды и, следовательно, конечная влажность угля. В любом случае, насыщение угля влагой достигалось путем молекулярной сорбции без контакта с жидккой водой, влажность угля соответствовала

термину «воздушно-сухой уголь».

Подготовленный уголь засыпался в автоклав, так чтобы полностью занять свободное пространство автоклава. Через подводящий капилляр и кран автоклав наполнялся и несколько раз промывался метаном. Затем в автоклаве создавалось требуемое давление метана, автоклав закрывался и помещался в программируемый термостат. В разных экспериментах изменялась W - влажность угля, начальное давление метана, скорость изменения температуры при охлаждении - Θ_1 и Θ_2 - при нагреве. По полученным диаграммам рассчитывалась температура и давление в точке, соответствующей пику газовыделения или поглоще-

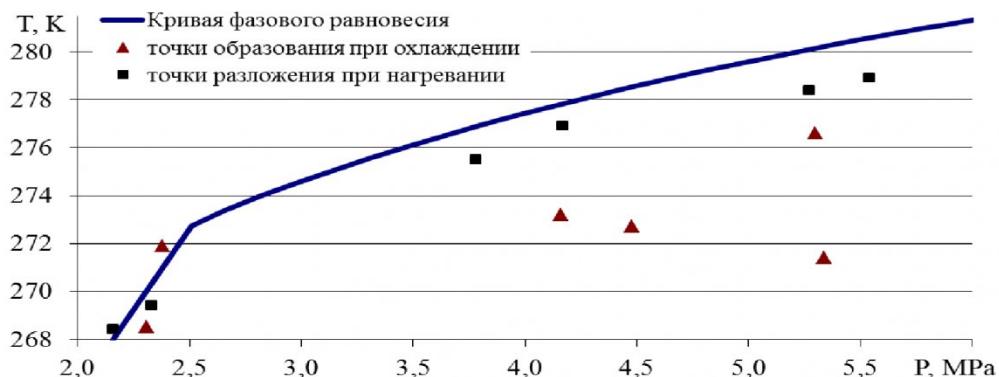


Рис.3. Точки образования и разложения гидратов метана в порах ископаемого угля. Выше и ниже кривой фазового равновесия - области неустойчивого и стабильного существования гидратов

ния. Экспериментальные данные см. в таблице.

Отметим, что образование гидрата начиналось при температуре на ΔT_1 ниже кривой фазового равновесия, а разложение гидратов происходило на ΔT_2 также ниже общеизвестной кривой [3] фазового равновесия для данного давления. Принято, что ΔT_1 и ΔT_2 положительны, если равновесная кривая проходит выше точек разложения или образования гидратов в порах.

На рис. 2 изображены диаграммы, соответствующие данным экспериментам, где видны изгибы, соответствующие разложению или образованию гидратов метана. Нами также проведены эксперименты с сухим углем, их диаграммы не выявили пиков газовыделения.

На верхнем рисунке заметны две диаграммы с участками обратного наклона кривой, это происходит из-за теплового эффекта фазового перехода. Верхние диаграммы соответствуют процессу охлаждения, идущему справа налево. После начала образования газогидратов выделяется теплота фазового перехода, которая приводит к возникновению обратной температурной петли. Данный эффект косвенно подтверждает, что процесс образования достаточно быстрый. По крайней мере, в автоклаве скорость выделения теплоты фазового перехода на некотором интервале времени превзошла скорость потока теплоты через стальные стенки автоклава с углем и метаном.

Относительно величины переохлаждения системы, после которого начинается образование гидратов, и величины отклонения температуры системы от равновесной кривой при разложении гидратов, можно сказать, что и те и другие величины не очень велики. Они соизмеримы с шириной пика. Точность определения этих отклонений соизмерима с величиной этих отклонений. Анализ не выявил сколько-нибудь существенной корреляции между этими величинами и скоростью изменения температуры, абсолютным давлением или абсолютной температурой. Стоит обратить внимание, что пик разложения гидратов в порах природного угля всегда находился на 1-3 К ниже равновесной кривой [3], т.е. в зоне стабильности массивных гидратов воды (рис.3.).

Таким образом, можно сделать вывод, что в пористой структуре природного угля, при влажности, соответствующей термину «воздушно-сухой уголь» могут образовываться гидраты метана. Причем термодинамические условия образования и разложения гидратов метана в порах угля близки к точкам фазового равновесия. Для образования гидратов при положительной температуре давление в системе должно быть не менее 2.5 МПа. Обратный переход гидратов в газовую фазу может влиять на газодинамическую активность краевых зон угольных пластов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Alexeev A.D., Vasylenko T.A., Ul'yanova E.V. Phase states of methane in fossil coals // SOLID STATE COMMUN. 2004. Vol. 130. N 10. P.669-673.
2. Малышев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айруни А.Т. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / М.: из-во АГН 2000. 519с.
3. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях / М.: Недра. 1992. 236с.
4. Вячеславов А.С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов. М.: МГУ 2011.

□ Авторы статьи:

Смирнов Вячеслав Геннадьевич, ст. препод. каф. физики КузГТУ Email:smirnovvg@mail.ru.	Манаков Андрей Юрьевич, д.х.н. (Институт неорганической химии СОРАН).. Email:manakov@niic.nsc.ru.	Дырдин Валерий Васильевич, д.т.н., проф. каф. физики КузГТУ. Email:vvd1941@mail.ru	Исмагилов Зинфер Ришатович, д.х.н., проф. чл.-корр. РАН (ИУХМ СО РАН) Email: ismagilovzr@iccms.sbras.ru
---------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------