

УДК 66-971

В.Г. Смирнов, А.Ю. Манаков, В.В. Дырдин

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ПРОЦЕССА РАЗЛОЖЕНИЯ И ОБРАЗОВАНИЯ ГИДРАТОВ МЕТАНА В ПОРАХ ПРИРОДНОГО УГЛЯ

Метан входит в состав каменных углей любых месторождений. Его содержание в различных пластах варьируется от единиц до десятков кубических метров (н.у.) на тонну угля, а в некоторых случаях даже превышает значение в 100 м³/тонну угля. В процессе разработки угольных месторождений метан выделяется из обнажений и отбитого угля, превращая шахтную атмосферу во взрывоопасную смесь. Скорость выделения метана и его количество не всегда поддаются точному определению. Часть метана, образованного в процессе метаморфизма угля, выветривается за геологические времена или уносится потоками фильтрующихся через пласт жидкостей. Метаноносность угольного пласта [1] зависит от фильтрационных свойств вмещающих пород, степени метаморфизма угля, а также от физико-химических особенностей строения макромолекулы угля. Метан занимает поровое пространство угольного пласта, растворяется в твердом веществе угля [2], сорбируется на поверхности пор, а также образует клатратные соединения. Целью настоящей работы является исследование процесса образования и разложения кратратных соединений метана в угольных порах.

Клатратные соединения [3], или соединения включения – это тип химических соединений, при которых в полости кристаллической решетки одного вещества (это вещество называют «хозяином») встраиваются молекулы другого вещества («гость»), деформируя, но, не разрушая кристаллическую решетку хозяина. Устойчивость кратратных соединений обеспечивается электростатическими силами, а также силами Ван-дер-Ваальса. При определенных термодинамических условиях

метан в угольных пластах может находиться в виде кристаллогидратов, представляющих собой твердые соединения, образованные кристаллической решеткой молекул воды, полости которой заняты молекулами метана. В среднем, на одну молекулу метана в газогидрате приходится шесть молекул воды. При давлении в несколько мегапаскаль газовые гидраты могут быть устойчивы как при отрицательных, так и при положительных температурах.

Нами проведены [4] лабораторные исследования, которые подтверждают возможность возникновения газовых гидратов метана в порах угольного вещества при подходящих термодинамических условиях – температуре и давлении. В 2013 году нами была проведена серия экспериментов с углями различной влажности и при разном давлении газовой фазы. Уголь марки «К», фракции 1-2мм, в воздушно-сухом состоянии (для разных экспериментов влажность угля составляла 2-3%), помещался в лабораторный автоклав с теплопроводящими стальными стенками. После вытеснения воздуха автоклав наполнялся метаном и закрывался. Программировалось линейное изменение температуры теплоносителя, омывающего стенки автоклава. Зная объем газовой фазы, измерив давление внутри автоклава и температуру можно рассчитать количество метана, находящегося в газовой фазе.

На рис. 1 показана характерная диаграмма изменения количества вещества в газовой фазе. Влажность угля была 2,67%, масса 53,2127г, объем газовой фазы $V = 55.13 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$. Перед началом эксперимента автоклав был наполнен метаном и выдерживался трое суток при давлении

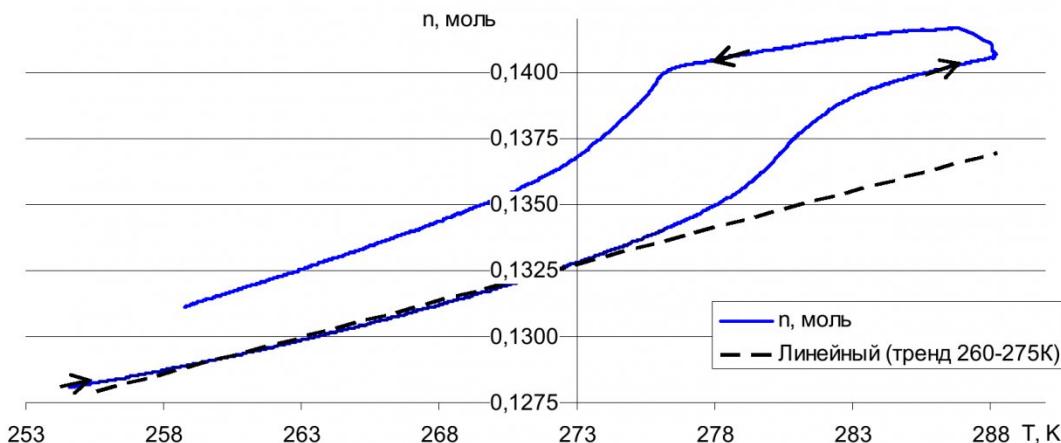


Рис. 1. Диаграмма изменения количества вещества (n) в газовой фазе автоклава. Нижняя ветвь соответствует процессу нагрева, верхняя – последующему процессу охлаждения автоклава.

около 6МПа, затем давление было снижено. Автоклав выдержан один час при температуре $T = 248K$ и давлении $P = 4.1MPa$ внутри автоклава. Затем автоклав нагревался со скоростью 20К/час (нижняя ветвь кривой на рис.1.), после автоклав охлаждался со скоростью 15К/час (верхняя ветвь). Плавное изменение количества вещества в газовой фазе связано с монотонным смешением сорбционного равновесия, а перегибы соответствуют точкам разложения и образования гидратов метана. Гистерезис обусловлен процессом медленной газоотдачи углем метана при нагревании. Другие проведенные нами эксперименты демонстрируют аналогичную зависимость.

Образование газогидратов метана происходит при «переохлаждении», т.е. при понижении температуры ниже кривой фазового равновесия. В наших экспериментах средняя величина переохлаждения составила 7 Кельвин. Разложение гидратов в угольных порах происходило примерно на один градус ниже общезвестной кривой фазового равновесия. За точки разложения и образования газогидратов принимаются точки наибольшего наклона кривых на рис.1. В процессе нагревания или охлаждения негомогенность температуры внутри автоклава не превышала одного градуса, поэтому можно считать, что процессы образования и разложения гидратов в угольных порах лимитируются не скоростью подвода тепла, а кинетическими закономерностями. Фактически, когда начинается процесс образования или разложения гидратов весь объем автоклава уже находится в термодинамических условиях стабильности новой фазы. В течение процесса разложения или образования гидратов температура в автоклаве изменилась на 5-6 Кельвин.

Количественной мерой процесса разложения или образования газового гидрата в проведенных экспериментах можно принять количество моль метана, которое поступает или покидает газовую фазу, образуя гидрат. Необходимо выделить процесс разложения гидрата на фоне происходящей при увеличении температуры десорбции. На рис.1. проведена линия тренда (нижняя ветвь) на отрезке температур 260-275К и продлена в область высоких температур. Разница между экспериментальным количеством метана и линией тренда принята нами как метан, выделившийся при разложении гидрата. После нормирования количества выделяющегося метана на единицу получаем α – долю метана, находящегося в газовой фазе и способного образовывать гидрат.

Для процесса разложения α – доля разложившегося (прореагировавшего) гидрата, а для процесса образования гидрата $(1 - \alpha)$ есть доля прореагировавшего, образованного гидрата. На рис.2,3 помещены экспериментальные диаграммы, показывающие количество прореагировавшего вещества и изменение данного количества с температурой для процесса разложения (рис.2) и об-

разования (рис.3) газогидратов.

Ля описания процессов химических и физических превращений часто применяется уравнение Аррениуса, определяющее $\frac{d\alpha}{dt}$ – скорость изменения α – доли непрореагировавшего вещества во времени t . В общем случае уравнение Аррениуса выглядит следующим образом [5]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (-1)a^m A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

Здесь A – константа, слабо зависящая от температуры; m – порядок реакции, число близкое к единице, оно характеризует, количество молекул реагента для осуществления элементарного акта реакции. Энергия активации E_a , измеряемая в Дж/моль, характеризует энергетический порог реакции, R – универсальная газовая постоянная. В наших экспериментах с линейным изменением температуры левую часть формулы (1) можно расписать как:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dT}{dt} \frac{d\alpha}{dT} = \theta\gamma,$$

где $\theta = \frac{dT}{dt}$ – скорость изменения температуры,

$\gamma = \frac{d\alpha}{dT}$ – изменение доли прореагировавшего вещества с изменением температуры на 1К.

Можно предположить, что процесс образования гидратов из воды, сорбированной тонким слоем на поверхности угольных пор, подчиняется уравнению Аррениуса. Граница раздела между газовой фазой и водой, на которой образуются гидраты, достаточно велика, так что все приемлемые для гидратообразования центры имеют непосредственный контакт с молекулами метана, находящимися в газовой фазе. Скорость процесса разложения пропорциональна поверхностной концентрации газового гидрата, которые мы считаем по количеству молей метана, вовлекающихся в гидрат. И наоборот, скорость образования гидратов пропорциональна концентрации незанятых центров. В этом случае для процесса разложения уравнение (1) станет:

$$\gamma\theta = (1 - \alpha)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (2)$$

А для процесса образования гидратов:

$$\gamma\theta = (-1)\alpha A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (3)$$

Нами принято, что для обоих процессов α – доля молекул метана в газовой фазе. Из формул (2,3) имеем экспоненциальную зависимость от температуры. Чем выше температура, тем активнее идет процесс. При линейном нагревании (разложение гидрата) с увеличением температуры

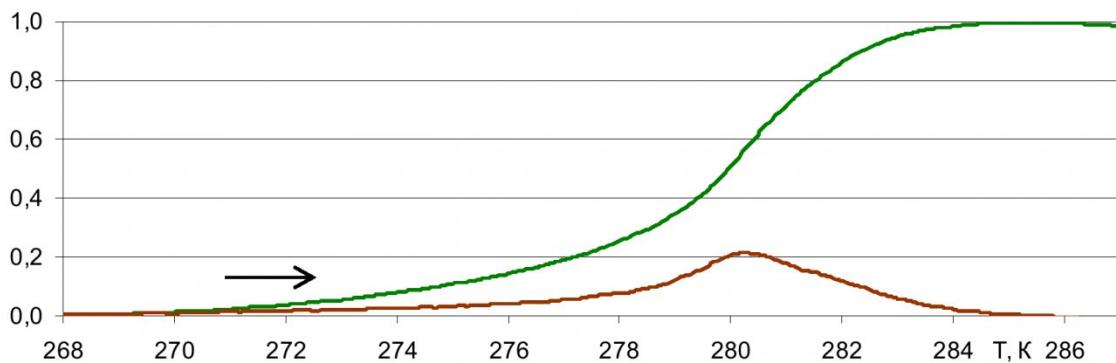


Рис.2. Экспериментальная диаграмма α - доли разложившегося газогидрата (верхняя кривая) и γ – изменение доли прореагированного вещества с температурой. Температура увеличивается. Процесс идет слева направо.

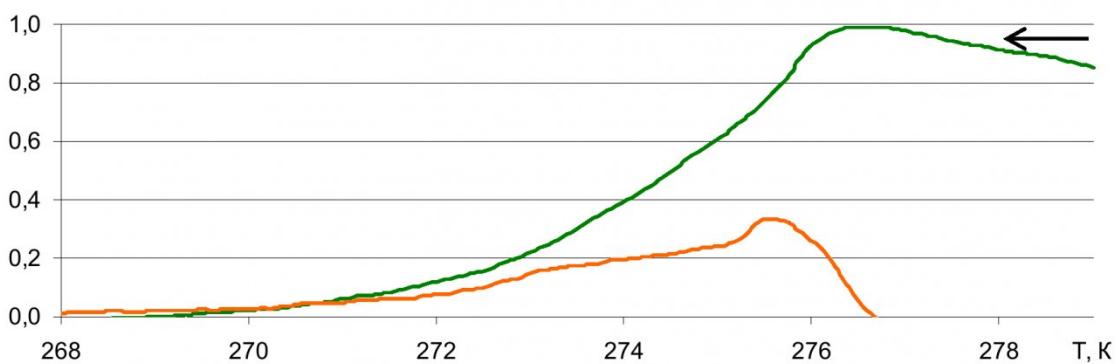


Рис.3. Экспериментальная диаграмма α – доли метана, способного образовывать газогидрат (верхняя кривая) и γ – изменение доли прореагированного вещества с температурой. Температура уменьшается. Процесс идет справа налево.

процесс ускоряется и ограничивается количеством неразложившегося гидрата. При линейном охлаждении скорость образования газогидрата имеет наибольшее значение в самом начале, затем скорость убывает из-за понижения температуры и из-за снижения концентрации свободной воды. Экспериментальные диаграммы на рис.2,3 как раз демонстрируют такие зависимости.

Диаграммы, изображенные на рис.1,2 получены на основании прецизионных измерений давления и температуры, с относительной точностью порядка 10^{-5} . Интервал между измерениями составлял 9 секунд. Фактически после каждого эксперимента мы располагали численным рядом значений измеряемых величин с некоторыми флюктуациями. Например, для эксперимента, диаграмма которого изображена на рис.2, в интервале $0.2 < \alpha < 0.8$ содержится около ста точек изменения давления и температуры, на основании которых рассчитаны остальные величины. В этом диапазоне можно выбирать любые пары точек, характеризующиеся четырьмя значениями γ_1 , α_1 , θ_1 , T_1 для одной, и четырьмя значениями γ_2 , α_2 , θ_2 , T_2 для другой точки. Можно записать уравнение (2) для каждой из этих точек:

$$\gamma_1 \theta_1 = (-1)(1-\alpha_1)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_1}\right)$$

$$\text{и } \gamma_2 \theta_2 = (-1)(1-\alpha_2)A \exp\left(-\frac{E_a}{RT_2}\right).$$

Из получившейся системы выразим энергию активации для процесса разложения газового гидрата, происходящего при увеличении температуры:

$$E_{a2} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(\ln \frac{\gamma_1 \theta_1}{\gamma_2 \theta_2} - \ln \frac{1-\alpha_1}{1-\alpha_2} \right). \quad (4)$$

Проделав аналогичные выкладки на основе уравнения (3) можно получить выражение для расчета энергии активации для процесса образования газового гидрата:

$$E_{a1} = R \frac{T_1 T_2}{T_1 - T_2} \left(\ln \frac{\gamma_1 \theta_1}{\gamma_2 \theta_2} - \ln \frac{\alpha_1}{\alpha_2} \right). \quad (5)$$

Нами была проделана серия экспериментов, в каждом из которых была ветвь, соответствующая образованию и ветвь, соответствующая разложению газогидратов. Для каждого эксперимента были рассчитаны функции α , γ , θ в зависимости от температуры, в соответствии с вышеопи-

Результаты расчета энергии активации разложения и образования газогидратов.

Дата эксп. 2013г.	Образование газогидратов при охлаждении				Разложение газогидратов при нагревании			
	E_{a1} , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	σ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	N	$\langle \Theta \rangle$, $\frac{K}{\text{час}}$	E_{a2} , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	σ , $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	N	$\langle \Theta \rangle$, $\frac{K}{\text{час}}$
08-02	126	7	40	20,00	354	16	50	20,00
29-06	275	10	28	22,50	455	12	50	7,50
03-07	340	24	30	9,00	239	20	170	3,75
27-06	182	11	10	22,50	297	20	110	4,00
11-07	255	8	17	22,50	343	5	50	9,00
16-07	368	15	34	15,00	311	19	190	3,75
среднее	258				333			

санным алгоритмом, и по формуле (4) или (5) проводился расчет энергии активации данного процесса. В качестве одной из точек выбирался набор значений для момента времени, когда α превзошло 0,2, во второй точке α было, по крайней мере, на одну десятую больше чем в первой точке, затем эта пара точек в диапазоне $0.2 < \alpha < 0.8$ сдвигалась на один отсчет. Получив N – пар значений, рассчитывали среднее арифметическое и,

по формуле $\sigma = \sqrt{\sum (E_i - \langle E_a \rangle)^2 / (N(N-1))}$, дисперсию величины энергии активации. Результаты расчетов приведены в таблице.

В каждом эксперименте дисперсия величины E_a не очень велика, однако разные эксперименты дают некоторый разброс значений энергии активации. Это можно связать не только с погрешностями конкретного эксперимента, но и с условиями их проведения. В таблице приведены также средние значения $\langle \Theta \rangle$ – скорости изменения тем-

пературы. Видно, что три наибольших экспериментальных значения энергии активации при разложении гидратов соответствуют трем наибольшим скоростям изменения температуры. С каждой порцией угля мы проводили несколько циклов образования – разложения гидратов. Отметим, что два наибольших значения энергии активации для процесса образования гидратов в угольных порах, соответствуют случаю, когда в автоклав загружали новую порцию угля. Во всех остальных случаях угля в автоклаве уже прошел цикл образования – разложения гидратов, в этих случаях получили наименьшее значение величины энергии активации для процесса образования гидратов.

Вероятно, пригодная для образования гидрата метана вода находится в угольных порах в виде мелких капелек, связанных электростатическими силами с поверхностью угля. В данном случае скорость разложения или образования гидрата определяется не столько энергией активации процесса фазового перехода, сколько градиентом потенциальной энергии взаимодействия диполей

воды с поверхностью угля и, следовательно, скоростью возникновения зародышей новой фазы в каждой изолированной капле воды или частице газогидрата [6-8]. В угольной матрице процесс зародышебразования идет гораздо медленнее самого фазового перехода.

Элементарная ячейка газогидрата содержит 46 молекул воды и 8 молекул метана и, вероятно, что для образования первого центра кристаллизации необходимо разорвать несколько десятков межмолекулярных связей, возникающих между молекулами воды и решеткой функциональных групп поверхности угля. Величина потенциальной энергии такой связи составляет около 10 кДж/моль, так что требуемая переориентация многих молекул существенно увеличивает энергию активации в наших экспериментах. Для сравнения приведем, что величина энергии активации процесса разложения «чистого» гидрата метана, полученного при пропускании пузырьков газа через воду, по сведениям Clark & Bishnoi [9] составила $E_a=81$ кДж/моль.

При доверительном интервале $\Delta E_a = 3\sigma$, на основании (табл.) полученных значений энергии активации процесса образования и разложения гидратов можно записать, что для процесса образования газогидрата энергия активации составила $E_{a1} = (258 \pm 113)$ кДж/моль, а для процесса разложения она равна $E_{a2} = (333 \pm 88)$ кДж/моль. Исходя из закона сохранения энергии для процессов образования и разложения гидратов, должно выполняться следующее равенство:

$$H = E_{a2} - E_{a1}, \quad (6)$$

где H – энталпия реакции, в нашем случае это энталпия фазового перехода.

По сведениям [3] энталпия разложения «чистого» газового гидрата метана на газ и воду равна $H = (54,19 \pm 0,28)$ кДж/моль. Сравнивая это значение с нашими данными можно прийти к выводу, что соотношение (6) выполняется.

Таким образом, эксперименты, проведенные нами, позволили установить увеличение количе-

ства метана в газовой фазе при разложении газогидрата в угольных порах и уменьшение газообразного метана при гидратообразовании. Исходя из уравнения Аррениуса, рассчитана энергия активации данных процессов, что представляет интерес с позиций физико-химических особенностей

фазовых переходов, происходящих в угольной матрице.

Авторы благодарят чл.-корр. РАН д.х.н. Захарова Ю.А. за полезные советы и обсуждение настоящей статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. *Малышев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айруни А.Т.* Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / М.: из-во АГН 2000. 519с.
2. *Alexeev A.D., Vasylchenko T.A., Ul'yanova E.V.* Phase states of methane in fossil coals // Solid state communications. 2004. Vol. 130. N 10. p.669-673.
3. *Истомин В.А., Якушев В.С.* Газовые гидраты в природных условиях / М.: Недра. 1992. 236с.
4. *Смирнов В.Г. Дырдин В.В., Манаков А.Ю., Ким Т.Л., Шепелева С.А.* Исследование форм связи метана с угольной матрицей для совершенствования методик прогноза выбросоопасности. // Известия ВУЗов. Горный журнал. 2014г - №1 с.128-135
5. *Стромберг А.Г. Семченко Д.П.* Физическая химия. Учебник для химических специальностей вузов 5-ое изд. / М.: Высш. Школа. 2003г 527с.
6. *Dimo Kashchieva, Abbas Firoozabadi*, Nucleation of gas hydrates // Journal of Crystal Growth 243 (2002) p. 476–489
7. *Dimo Kashchieva, Abbas Firoozabadi*, Induction time in crystallization of gas hydrates // Journal of Crystal Growth 250 (2003) p. 499–515
8. *Claudio P. Ribeiro Jr., Paulo L.C. Lage*, Modelling of hydrate formation kinetics: State-of-the-art and future direction // Chemical Engineering Science 63 (2008) p. 2007 – 2034
9. *Matthew Clarke and P. Raj Bishnoi*, Determination of the Activation Energy and Intrinsic Rate Constant of Methane Gas Hydrate Decomposition // The Canadian Journal of Chemical Engineering, Volume 79, February 2001, p.143-147

□ 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

УДК 622.454.3:622.831.3

Е.Н. Козырева, М.В. Шинкевич

УТОЧНЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ВЫЕМОЧНЫХ УЧАСТКОВ И УПРАВЛЕНИИ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЕМ

Современный выемочный участок угольной шахты характеризуется значительными геометрическими размерами, возросшей глубиной ведения горных работ, большими объемами добычи угля, высокими скоростями подвигания очистного забоя. Но, соответственно, и возрастают проблемы, связанные с негативными следствиями повышенного газовыделения и с процессами сдвигений массива горных пород. Для снижения их негативного влияния необходимо еще на стадии проектирования учитывать закономерности процессов во вмещающем массиве.

Техническое перевооружение шахт обеспечивает возможность добычи угля до 30 тыс. тонн в сутки из одного очистного забоя, но обостряет проблему метанобезопасности шахт. В связи с чем,

технические возможности снижаются во много раз. При применении комбинированной схемы проветривания выемочных участков ограничивающим производительность фактором является выделение метана из отрабатываемого пласта и транспортируемого угля. Достаточно надежный прогноз характеристик этого источника газа при проектировании участков в настоящее время выполняется методом «лава-аналог». Но значительно возросшие размеры выемочных столбов и темпы развития горных работ затрудняют адекватный выбор аналогов, а нормативные зависимости для адаптации моделей прогноза по геологоразведочным данным, отражая опыт предшествующих десятилетий, неточны в новых технологических условиях.