

УДК 622.831.322

**ПАРАМЕТРЫ СОСТОЯНИЯ МЕТАНА ПРИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДАХ
В КРАЕВОЙ ЗОНЕ ВЫБРОСООПАСНОГО УГОЛЬНОГО ПЛАСТА**

В. В. Дырдин, В. Г. Смирнов, С. А. Шепелева

*Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,
E-mail: smirnovvg@mail.ru,
ул. Весенняя, 28, 650026, г. Кемерово, Россия*

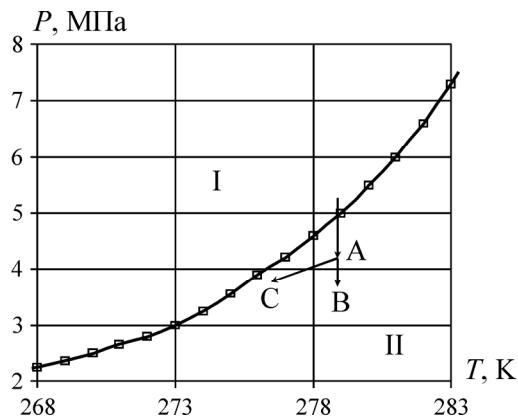
Рассмотрено фазовое равновесие газообразного метана и кристаллогидратной частицы в угольных порах с учетом поглощаемой теплоты фазового перехода. Показано, что в мелких порах фазовое равновесие кристаллогидрат — газообразный метан может быть неустойчивым, т. е. при отклонении от кривой фазового равновесия параметры состояния меняются таким образом, что усиливают возникшее отклонение. Мгновенная диссоциация кристаллогидратов приводит к росту пластового давления метана, увеличивая показатель выбросоопасности и влияя на газовый баланс выброса.

Подземная разработка, угольные пласты, газодинамические явления, газовыделение, диссоциация, фазовые переходы, газовые гидраты

Одним из основных факторов, приводящих к внезапному выбросу угля и газа при подземной разработке угольных пластов, является метан, содержащийся в угольных пластах, причем чаще всего объем выброшенного газа существенно превосходит природную газоносность выброшенного объема угля. Угольный пласт представляет собой сложную физико-химическую систему, равновесие которой зависит от внешних параметров — температуры, давления. При ведении горных работ перераспределяются напряжения, действующие на призабойный объем угольного пласта, изменяется поровое пространство, происходит фильтрация газа в сторону забоя, снижается внутривыверстное давление метана. При этом могут происходить как процессы десорбции газа, так и фазовые переходы, например разложение газогидратных включений — твердого раствора метана.

В настоящей работе исследуется реакция системы из газогидратной частицы и газообразного метана в пористом пространстве угольного пласта на изменение внешних параметров. Равновесное состояние двухфазной системы на диаграмме давление — температура ($P - T$) определяется кривой фазового равновесия [1], изображенной на рисунке. Если внешние параметры лежат выше кривой фазового равновесия (зона I), то газогидратное состояние устойчиво, если ниже (зона II), то отмечается газообразный метан и вода (или лед). Снижение давления над кристаллогидратом ниже равновесных значений приводит к началу диссоциации, которая протекает достаточно быстро (доли секунды [2]) до полного разложения газогидратных частиц. В [2] показано, что подобные состояния приводят к внезапному выбросу.

Допустим, что температура системы $T = 279$ К, тогда давление, при котором существует равновесие фаз, составляет $P = 5$ МПа. Определим молярный объем метана для v_1 рассматриваемых нами условий. Он будет равен $0.408 \cdot 10^{-3}$ м³/моль, при расчете константы Ван-дер-Ваальса для метана взяты из справочника [3]: $a = 0.2256$ Н·м⁴/моль², $b = 42.72 \cdot 10^{-6}$ м³/моль. Исходя из среднего объема 1 молекулы, можно установить, что среднее расстояние между молекулами составляет порядка 1 нм, что существенно меньше расстояния между стенками пор. Поэтому уравнение Ван-дер-Ваальса приемлемо описывает состояние метана в угольных порах.



Фазовая диаграмма состояния метана в угольной матрице: сплошная линия — кривая фазового равновесия; стрелки и буквы — возможные пути изменения состояния системы

В кристаллогидратной фазе соотношение молекул метана и молекул воды не стехиометрическое [1]. Для оценок примем $N_{\text{H}_2\text{O}} = 46$ и $N_{\text{CH}_4} = 8$, т. е. в 1 моле кристаллогидрата находится 0.85 молей воды и 0.15 молей метана. Будем считать, что при разложении гидрата возникает жидкая вода и газообразный метан. Плотность гидрата примерно равна плотности льда. Плотность воды на 10 % больше. Молярный объем газогидратной фазы $v_2 = 0.020 \cdot 10^{-3}$ м³/моль, а воды — $v_3 = 0.018 \cdot 10^{-3}$ м³/моль. Изменение молярного объема при переходе кристаллогидрата в газовую фазу для 1 моля метана примерно $\Delta v = v_1 - v_2 = 0.388 \cdot 10^{-3}$ м³/моль.

Согласно уравнению Клапейрона–Клаузиуса, по наклону кривой фазового равновесия на P – T диаграмме оценим теплоту фазового перехода около выбранной нами точки: $r = T \Delta v dP / dT \approx 4.82 \cdot 10^4$ Дж/моль в расчете на 1 моль газообразного метана. Если ту же величину рассчитать на 1 кг разлагающегося газогидрата, получим значение, чуть больше теплоты плавления обычного льда: $r_1 = 403$ кДж/кг.

Предположим, что скорость фильтрации газа существенно меньше скорости разложения гидрата, т. е. будем полагать, что объем двухфазной системы, состоящей из газа и кристаллогидратной частицы, постоянен. Пусть n — количество молей газа, заключенного в рассматриваемой поре, V — объем, который занимает газ, тогда молярный объем его $v_1 = V / n$. Если происходит dn актов диссоциации, то увеличение объема, доступного для газа, составит $dV = v_2 dn$.

Диссоциация протекает достаточно быстро, так что теплообменом с более глубокими слоями и стенками можно пренебречь. Молярная теплоемкость метана C_V при нормальных условиях, по данным [3], составляет $3.3R$, где R — универсальная газовая постоянная. Тогда внут-

решения энергии газа Ван-дер-Ваальса $U(T, V, n) = n(C_V T - an/V) + U_0$ — для n молей. Изменение внутренней энергии при малых приращениях температуры, объема, количества вещества, определяется выражением

$$dU(T, V, n) = nC_V dT + \left(C_V T - \frac{2an}{V} \right) dn + \frac{an^2}{V^2} dV. \quad (1)$$

По определению, теплота фазового перехода есть разница между энергией молекул в твердом и газообразном состоянии, поэтому выражение в скобках перед dn , характеризующее изменение внутренней энергии при изменении количества вещества, уже учитывается в теплоте фазового перехода, и далее мы его опускаем. Чаще всего при изучении фазовых переходов исследователи пренебрегают объемом твердой фазы по сравнению с объемом газовой. В нашем случае газ достаточно сжат, поэтому будем учитывать высвобождение объема при диссоциации кристаллогидратов в порах угольного пласта. Молярный объем метана в кристаллогидратном состоянии составляет примерно 5 % от объема в газообразном. Положим, что η — доля энергии фазового перехода, которая забирается у газовой фазы. Первое начало термодинамики запишется следующим образом: $dU + PdV = -\eta r dn$. Давление выразим из уравнения Ван-дер-Ваальса:

$$P = \frac{RT}{V/n-b} - \frac{an^2}{V^2}. \quad (2)$$

Поскольку изменение доступного для газа объема dV равно $v_2 dn$, то изменение внутренней энергии с учетом (1) и (2) составит $dU(T, V, n) = nC_V dT + (an^2/V^2)dV$. Тогда уравнение первого начала термодинамики примет следующий вид: $nC_V dT + (RTv_2/(v_1-b))dn = -\eta r dn$. Отсюда получим

$$\frac{dT}{dn} = -\frac{1}{n} \left(\frac{\eta r}{C_V} + \frac{RT}{C_V} \frac{v_2}{v_1-b} \right). \quad (3)$$

Оба слагаемых отрицательны, т. е. при каждом акте диссоциации происходит понижение температуры, причем оно тем сильнее, чем меньше количество молей газа n , заключенного в поре постоянного объема вместе с газогидратной частицей. Иными словами, температура существенно понижается в мелких порах.

Полный дифференциал давления (2) запишется в виде

$$dP = \frac{R}{V/n-b} dT + \left(\frac{RT}{(V/n-b)^2} \frac{V}{n^2} - \frac{2an}{V^2} \right) dn - \left(\frac{RT}{(V/n-b)^2} \frac{1}{n} - \frac{2an^2}{V^3} \right) dV. \quad (4)$$

С учетом (3) и (4) имеем

$$\frac{dP}{dn} = -\frac{1}{n} \left(\frac{\eta r R}{C_V (v_1-b)} - \frac{RT(v_1-v_2)}{(v_1-b)^2} + \frac{2a(v_1-v_2)}{v_1^3} + \frac{R^2 T v_2}{C_V (v_1-b)^2} \right). \quad (5)$$

На основании формул (3) и (5) можно проанализировать изменение основных параметров состояния двухфазной системы: давления и температуры при диссоциации кристаллогидратов в краевой зоне угольного пласта. На изменение давления влияют два противоположных фактора. Из-за потребляемой теплоты фазового перехода понижается температура газовой фазы, влекущая снижение давления, — первое слагаемое в формуле (5). Второй фактор — увеличение количества молей газовой фазы в постоянном объеме, ведущее к увеличению давления. Чтобы сравнить эти факторы, проведем численные оценки формул (3) и (5) для сферической поры диаметром 0.2 мкм. Количество метана в ней $n = V/v_1 = 1.03 \cdot 10^{-17}$ моль. Примем $\eta = 0.5$, т. е. при фазовом переходе 50 % теплоты забирается у газовой фазы:

$$dT/dn = -0.971 \cdot 10^{17} (878.4 + 4.6) = -0.857 \cdot 10^{20} \text{ К/моль},$$

$$dP/dn = -0.971 \cdot 10^{17} (19.993 - 6.745 + 2.578 + 0.105) \cdot 10^6 = -1.55 \cdot 10^{24} \text{ Па/моль}.$$

Из формул видно, что при разложении кристаллогидратов понижается и температура, и давление в газовой фазе. Из (3) и (5) можно также оценить зависимость изменения давления от изменения температуры:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{R}{(v_1 - b)} - (v_1 - v_2) \left(\frac{RT}{(v_1 - b)^2} - \frac{2a}{v_1^3} \right) / \left(\frac{\eta r}{C_V} + \frac{RTv_2}{C_V(v_1 - b)} \right). \quad (6)$$

Оценивая полученную формулу, имеем $dP/dT = 1.2 \cdot 10^4$ Па/К (на рисунке данный переход изображен стрелкой АС). Наклон кривой фазового равновесия вблизи выбранных параметров состояния $dP/dT = 4.4 \cdot 10^4$ Па/К, что сравнимо по порядку величины, но больше наклона стрелки АС на фазовой диаграмме. Это означает, что если температура и давление газогидратной частицы совпадут с рассчитанными параметрами для газовой фазы, то двухфазная система пересечет обратно кривую фазового равновесия и вернется в устойчивое состояние. Подобное возможно, если количество газовой фазы значительно больше, чем твердой.

В рассматриваемом случае количество газовой фазы в единичной поре мало, и механизм разложения кристаллогидратов метана можно представить следующим образом. В результате внешних причин, связанных с изменением напряженно-деформированного состояния пласта (из-за приближения забоя выработки, попадания участка пласта в зону влияния горных работ на смежных пластах, взрывных работ, влияния краевых частей, а также флуктуаций), параметры состояния системы переходят из зоны I в зону II через кривую диссоциации, попадая в точку А (см. рисунок). Тогда газовая фаза, охлаждаясь с началом диссоциации (точка А), с пониженным давлением переходит в точку С, но газогидратная частица, находясь в контакте с угольным скелетом, сохраняет свою температуру (стрелка АВ), испытывая при этом меньшее внешнее давление со стороны газовой фазы. Иными словами, возникающая реакция двухфазной системы еще более усиливает ее отклонение от кривой фазового равновесия и процесс диссоциации нарастает.

При полном разложении кристаллогидрата и последующем выравнивании температуры газа и угольного скелета давление газа резко возрастает, в дальнейшем может произойти разрыв поры, описанный в [4]. В работах [2, 5] приведены оценки количества газа, дополнительно выделяющегося при полной диссоциации гидратов, содержащихся в угле, а также рассчитан показатель выбороопасности по методике проф. В. И. Мурашева.

Определим максимально возможное количество метана, которое может возникнуть в единичной поре при разложении кристаллогидратов. Для выбороопасных пластов характерная пористость лежит в диапазоне 4–6 % [6], а влажность, при которой допустимы выбросы, порядка 1.5 %, т. е. можно считать, что объем жидкой воды примерно в 3 раза меньше, чем начальный объем газовой фазы. С другой стороны, каждый объем жидкой воды в кристаллогидратном состоянии связывает количество метана $\xi = (N_{\text{CH}_4} / N_{\text{H}_2\text{O}})(\rho_{\text{H}_2\text{O}} / M_{\text{H}_2\text{O}}) = 9662$ моль/м³, где $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$, $M_{\text{H}_2\text{O}}$ — плотность и молярная масса воды соответственно; N — количество молекул воды или метана в одной структурной единице кристаллогидрата. В рассматриваемом объеме диаметром 0.2 мкм потенциально может выделиться метан в количестве $\Delta n = \xi V / 3 = 1.35 \cdot 10^{-17}$ моль. Эта величина сравнима с первоначальным количеством содержащегося здесь метана.

Вычислим изменение температуры угольного скелета для макроскопического объема угля после полной диссоциации газогидратов и последующего установления температурного равновесия. В каждом кубическом метре угля содержится 15 кг воды, которая может образовать

17.6 кг кристаллогидрата m_1 . Удельная теплота фазового перехода $r_1 = 403$ кДж/кг. Суммарная теплота диссоциации кристаллогидратов, происходящая в 1 м^3 угольного пласта, будет $Q = m_1 r_1 = 7.1$ МДж. Удельная теплоемкость угля $c = 1.3$ кДж/кг, плотность $\rho = 2000$ кг/м³, следовательно, после того как теплота фазового перехода равномерно распределится внутри макроскопического объема угля, изменение температуры ΔT равно 3К. Такой перепад температур может быть измерен, но до настоящего времени не привлекал внимание исследователей.

Рассчитаем давление, которое установится в единичной поре после полной диссоциации и в температурном равновесии с угольным скелетом. Сферическая пора граничит с газогидратной частицей, объем которой составляет 0.436 объема начальной газовой фазы. В этом случае после диссоциации образуется жидкая вода объемом $1/3$ первоначального объема газовой фазы. Объем, доступный для газовой фазы, увеличится примерно на 10 %: $V' = 1.103V$. Конечный молярный объем метана составит $v'_1 = V'/(n + \Delta n) = (1.103/2.31)v_1 = 0.195 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$. Начальное давление $P = 5$ МПа, конечное можно оценить из уравнения Ван-дер-Ваальса, подставив полученные параметры состояния: $P' = RT'/(v'_1 - b) - a/(v'_1)^2 = 9.1$ МПа.

Распространено мнение [7], что две трети газа находится в закрытых порах. Построенная модель нарастающей диссоциации применима как к закрытым, так и к открытым порам. Закрытые поры, которые при измерении сорбции не проявляют себя, также могут разрываться с образованием мельчайших частиц угольной пыли, создавая аномально высокое газовыделение при внезапных выбросах.

ВЫВОДЫ

Показано, что вблизи кривой фазового равновесия возможны абсолютно неустойчивые состояния, приводящие к мгновенной диссоциации газогидратных частиц.

Неустойчивость двухфазных состояний увеличивается с уменьшением размера пор. Поглощаемая теплота фазового перехода вызывает при диссоциации понижение температуры и давления газовой фазы, приводящее к еще большему отклонению от фазового равновесия.

После полной диссоциации и установления температурного равновесия с угольным скелетом конечное давление существенно превышает начальное давление газовой фазы. Значительное и быстрое повышение давления в порах может быть ключевым фактором возникновения внезапных выбросов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Макогон Ю. Ф., Саркисянц Г. А. Предупреждение образования гидратов при добыче и транспортировке газа. — М.: Недра, 1966.
2. Шепелева С. А., Дырдин В. В. Газовыделение при внезапных выбросах угля и газа // ФТПРПИ. — 2011. — № 5.
3. Таблицы физических величин: справочник / под ред. И. К. Кикоина. — М.: Атомиздат, 1976.
4. Христианович С. А. О волне дробления // Изв. АН СССР. Отд.-ние техн. наук. — 1953. — № 12.
5. Шепелева С. А., Дырдин В. В. О возможном участии кристаллогидратов метана в внезапных выбросах угля и газа // Вестн. науч. центра по безопасности работ в угольной пром.-ти. — 2010. — № 1.
6. Ходот В. В. Внезапные выбросы угля и газа. — М.: Госгортехиздат, 1961.
7. Алексеев А. Д. Метан угольных пластов. Формы нахождения и проблемы извлечения. — Днепропетровск: Изд-во ИГТМ НАНУ, 2010. — Вып. 87.

Поступила в редакцию 8/X 2012