

УДК 622.831:642.411.322:533.15

МЕТОДОЛОГИЯ ОЦЕНКИ ВОЗМОЖНОСТИ СПОНТАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ СОРБИРОВАННОГО МЕТАНА ИЗ УГОЛЬНОГО ПЛАСТА

Минеев С. П., Прусова А. А.

(ИГТМ НАН Украины, г. Днепрпетровск, Украина),

Кочерга В. Н.

(МакНИИ, г. Макеевка, Украина)

Потапенко А. А.

(ГП «ДУЭК», г. Донецк, Украина)

У роботі розглянуто методологію спонтанного виділення метану в забій виробки з пласта. Інтенсивне виділення метану відбувається за рахунок мимовільного переходу в привибійній частини пласта сорбованого газу у вільний. Показана можливість реалізації ланцюгового процесу спонтанного виділення метану з вугільного масиву в забій виробки.

The paper considers the methodology of spontaneous release of methane into the face of the bank groove. Intense release of methane is due to spontaneous transition in the bottom hole of the sorbed gas bank in free. The possibility of realization of a chain process spontaneous release of methane from the coal into the face of the array output.

В современных угольных шахтах при ведении горных работ достаточно серьезным вопросом является прогнозная оценка газодинамического поведения углепородного массива, насыщенного свободным и сорбированным метаном. Причем сорбированная газовая фаза, по данным многочисленных исследований [1–4], составляет основной резервуар газа в угле и тем самым является определяющим фактором в развязывании газодинамических проявлений горного давления при нарушении равновесного состоя-

ния углепородного массива. Поэтому в основе газодинамического поведения трехфазного массива лежит физический процесс, связанный с нарушением сорбционного равновесия в угольном пласте [1]. В свою очередь, систему «сорбированный метан – угольный пласт» можно рассматривать как термодинамическую систему, характеризующуюся обменом энергией, как внутри системы, так и с внешней средой. Информация об этом состоянии позволяет понять [2] природу физического взаимодействия в многофазной среде, в том числе и процессов сорбции-десорбции в угольном пласте, оценить газодинамическую устойчивость массива, а также изучить ее изменение под влиянием внешних воздействий. Поэтому очевидно, что корректность проведения исследований, связанных с прогнозом вероятностных путей развития газодинамических проявлений горного давления в процессе ведения горных работ, невозможна без рассмотрения вопросов потери термодинамической устойчивости системы «сорбированный метан – угольный пласт», обуславливающей спонтанное выделение сорбированного метана из угольного пласта. В связи с этим, в данной работе исследовались термодинамические условия устойчивости системы «сорбированный метан – угольный пласт» для разработки критерия оценки нарушения сорбционного равновесия в угольном массиве, и, соответственно, установления прогнозных факторов для определения выбросоопасности угольного пласта при ведении горных работ.

Как известно [5], основными параметрами, описывающими термодинамическое состояние метана в порах угля, являются температура T и давление P . Условия самопроизвольного протекания термодинамических процессов в средах определяются двумя факторами [6]: энтальпийным – ΔH , связанным с уменьшением теплосодержания системы, и энтропийным – $T\Delta S$, обусловленным увеличением беспорядка в термодинамической системе вследствие роста ее энтропии. Разность двух этих термодинамических факторов является функцией состояния системы, называемой свободной энергией Гиббса [6]:

$$G = H - T \cdot S, \quad (1)$$

где H , S – соответственно энтальпия и энтропия системы.

Физический смысл энергии Гиббса состоит в том, что изотермический равновесный процесс может протекать самопроизвольно, то есть без приложения внешнего воздействия только в направлении убывания свободной энергии, как представлено на рисунке 1 до достижения минимума, которому отвечает термодинамическое равновесное состояние исследуемой системы. При этом, соотношение (1) позволяет оценить, какой из параметров, составляющих энергию Гиббса, ответственен за направление протекания процесса – энтальпийный (ΔH) или энтропийный ($\Delta S \cdot T$). Так, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и самопроизвольное протекание термодинамического процесса возможно при любой температуре. Если же $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$. В этом случае самопроизвольное протекание процесса невозможно ни при каких условиях. При $\Delta G = 0$ система находится в термодинамическом равновесии, при котором самопроизвольное протекание процесса возможно лишь при изменении параметров системы. В остальных случаях $-\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

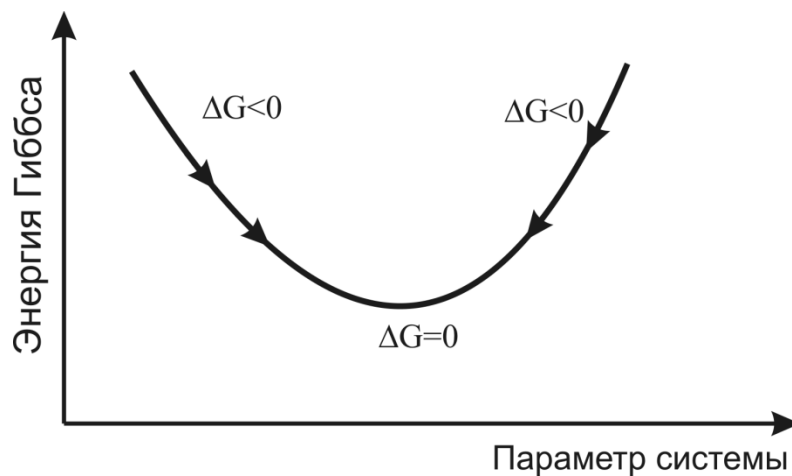


Рис. 1. К оценке термодинамического равновесия в среде

Энтальпию, как известно [7], можно описать следующей зависимостью:

$$H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_\theta. \quad (2)$$

Выражение для энтропии рассматриваемой системы, согласно работе [7], будет иметь вид:

$$S = S^0 - \frac{H}{T} - \ln P, \quad (3)$$

где S^0 – энтропия идеального газа, равная:

$$S^0 = C_V \cdot \ln T + R \cdot \ln \theta, \quad (4)$$

C_V – молярная теплоемкость газа (для метана $C_V = 27,2$ Дж/моль К [4]).

Будем считать, что уравнение состояния адсорбированного метана в угольном пласте, как обосновано в работе [5], можно описать изотермой Хилла, которая получена путем введения поправки на межмолекулярное взаимодействие в известном уравнении Ван-дер-Ваальса [8, 9] посредством перехода от давления и объема газа к двумерному давлению и площади поверхности поры. Эта изотерма имеет вид [5]:

$$\ln P_a = \ln \frac{\theta}{k_1'(1-\theta)} + \frac{\theta}{1-\theta} - k_2\theta, \quad (5)$$

где P_a – давление метана, адсорбированного в угольном пласте; $k_1' = k_1 b_2$; $k_2 = \frac{2a_2}{b_2 RT}$; a_2 и b_2 – константы, характеризующие взаимодействие между молекулами: a_2 – учитывает парное взаимодействие; b_2 – имеет смысл обратной площади поверхности адсорбента, занимаемой одним молекул адсорбента при максимальном заполнении объема газом; θ – степень заполнения пор газом.

Подставляя в (2) уравнение Хилла в форме (5), получим следующее выражение для энтальпии системы «сорбированный метан – угольный пласт»:

$$H = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln k_1'}{\partial T} \right)_\theta + \frac{2a_2}{b_2} \theta. \quad (6)$$

Путем подстановки (4), (6) в (3), будем иметь следующее выражение для энтропии:

$$S = C_v \ln(T) + R \ln(\theta) + RT \left(\frac{\partial \ln k_1'}{\partial T} \right)_\theta + R \ln(k_1') - R \ln \frac{\theta}{1-\theta} - R \frac{\theta}{1-\theta}. \quad (7)$$

Окончательной подстановкой (6) и (7) в (1), получим:

$$G = \frac{2a_2}{b_2} \theta - C_v T \ln(T) - RT (\ln(\theta) + \ln(k_1') - \ln \frac{\theta}{1-\theta} - \frac{\theta}{1-\theta}). \quad (8)$$

Таким образом, выражение (8) описывает термодинамический потенциал Гиббса в системе «сорбированный метан – угольный пласт», учитывающий межмолекулярные взаимодействия метана с угольным веществом и молекул газа между собой, температуру пласта, а также степень заполнения пор метаном.

При оценке степени устойчивости термодинамического процесса в системе «сорбированный метан – угольный пласт» необходимо учитывать то, что энергия активации десорбции метана в микроструктуре угольного пласта различна в микропорах угля и в межпоровом пространстве. В последнем случае она в 2–3 раза больше [5]. Поэтому оценку возможности самопроизвольного выделения сорбированного метана из угольного пласта проводили на основании соотношения (8) с учетом энергии активации диффузии метана в межпоровом пространстве угля. Расчетные зависимости этой энергии для угля различной степени метаморфизма с различными параметрами его микроструктуры представлены на рисунке 2 [5].

Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от степени заполнения метаном микропор угля диаметром 15Å при содержании в угле углерода 89,10 % приведены на рисунке 3.

Как видно из рисунка 3, энергия Гиббса сорбционной системы «метан-уголь» при некотором значении степени заполнения пор метаном резко возрастает. Эта энергия достигает, например, для некоторых горно-геологических условий, энергии активации десорбции метана, равной 25,9 кДж/моль (рис. 2, б), при степени заполнения пор метаном около $\theta = 0,77$ (рис. 3).

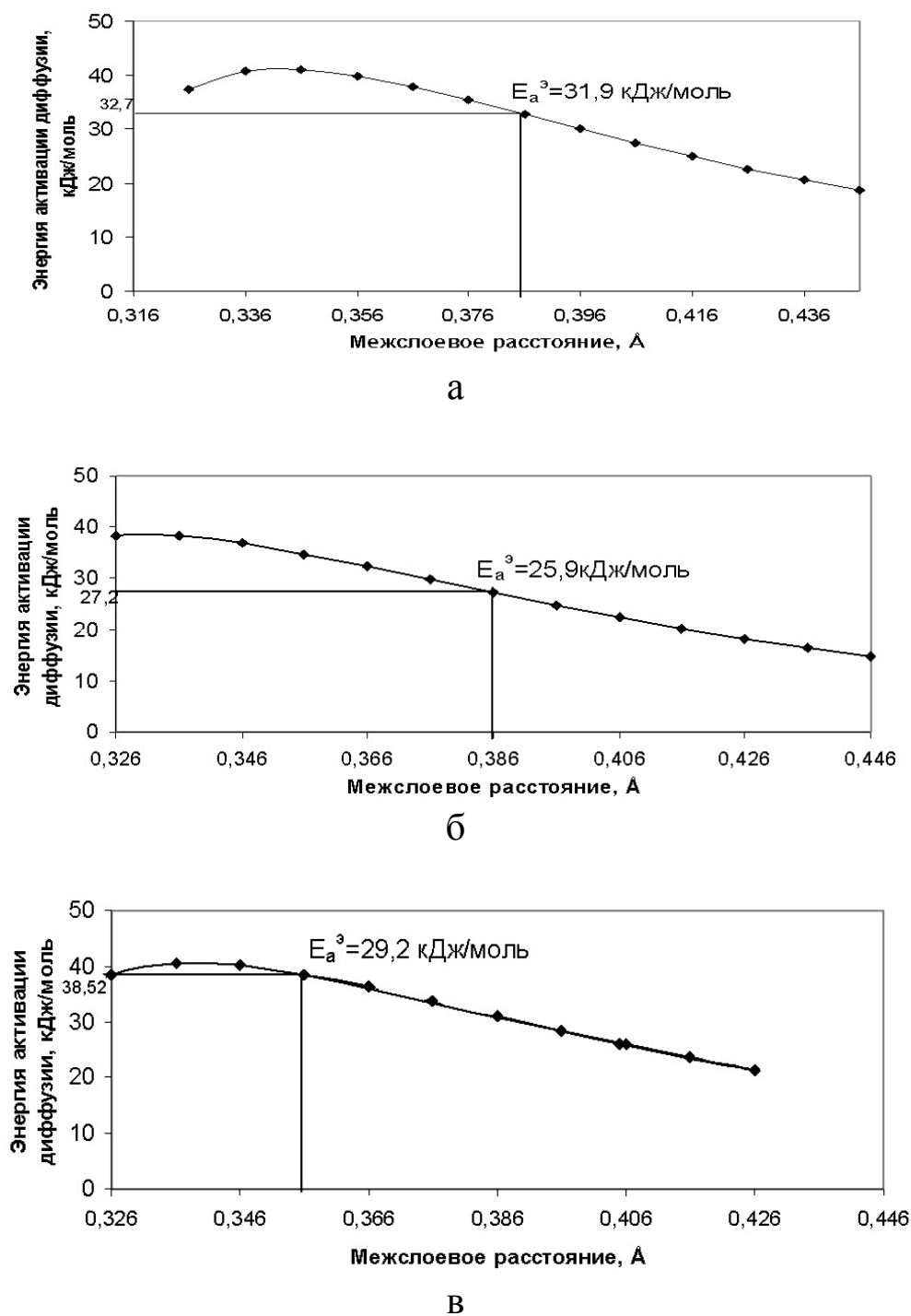


Рис. 2. Расчетная зависимость энергии активации диффузии метана в межпоровом пространстве угля от межслоевого расстояния в структуре угля с содержанием углерода: 87,70 % (а), 89,10 % (б) и 91,26 % (в), где E_a^e соответствует экспериментальным данным, установленными в работе [10]

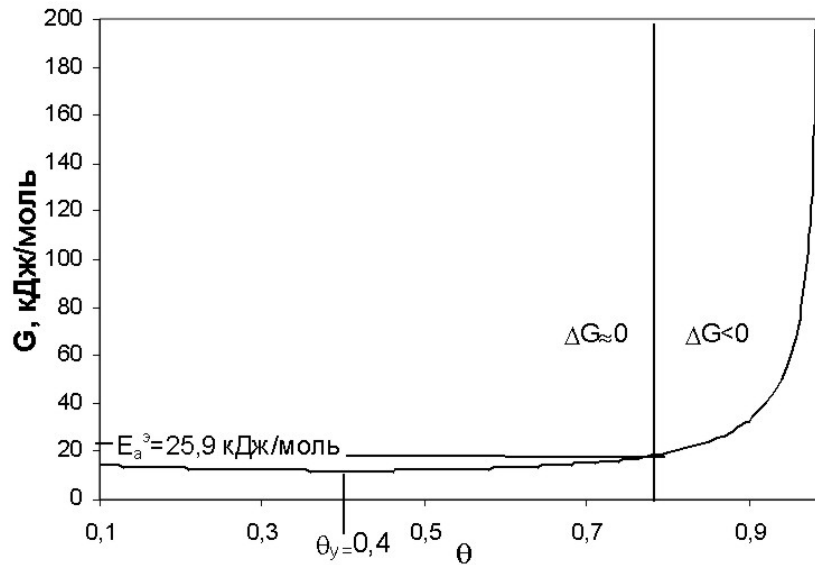


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса от степени заполнения метаном микропор угля диаметром 15 Å

После достижения указанных параметров исследуемая термодинамическая система является неустойчивой, характеризующейся самопроизвольным выделением метана из микроструктуры угольного пласта, когда молекулы метана покидают поры, внедряясь в межпоровое пространство, без дополнительной энергетической подпитки. При степени заполнения пор метаном менее $\theta = 0,77$ система “сорбированный метан – микропористое пространство угля” является изолированной и нарушение сорбционного равновесия в угольном массиве возможно лишь вследствие внешнего технологического воздействия. Следует отметить, что в зависимости от изменения степени метаморфизма угля, параметров его микроструктуры, значения энергии активации диффузии метана в угольном пласте и других факторов порог устойчивости сорбционной системы будет изменяться. Причем одним из важнейших параметров, характеризующих термодинамический потенциал Гиббса, является исходная температура угольного пласта. Эта температура, в первую очередь, определяется глубиной залегания пласта. При этом геотермический градиент, обусловленный изменением глубины залегания угольного пласта, можно описать зависимостью [11]:

$$T_{zp} = \frac{100(T_2 - T_1)}{h_2 - h_1}, \quad (9)$$

где T_{zp} – изменение температуры пород в градусах Цельсия на 100 м, T_2 и T_1 – температуры на глубинах h_2 и h_1 соответственно.

Отсюда температура T_2 на глубине h_2 будет равна:

$$T_2 = T_1 + \frac{T_{zp}}{100}(h_2 - h_1). \quad (10)$$

По данным исследований, приведенных в работе [12], для Донецкого бассейна геотермический градиент составляет, в среднем 2,4 °С на 100 м, а температура на глубине 400 м равняется, примерно, 20,5 °С. С учетом этих численных параметров результаты расчета энергии Гиббса метана в микропорах угольного пласта для различной глубины его залегания представлены на рисунке 4.

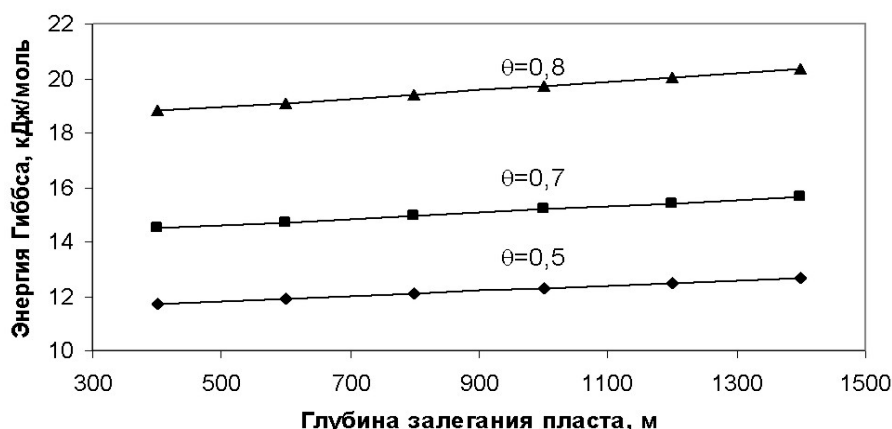


Рис. 4. Зависимость энергии Гиббса от глубины залегания угольного пласта при различной степени заполнения пор метаном (θ)

Представленные на рисунке 4 графики, аппроксимируются линейной зависимостью вида:

$$G[\text{кДж/моль}] = aH + b, \quad (11)$$

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

Таблиця 1

Параметри аппроксимации зависимости энергии Гиббса от глубины залегания угольного пласта

Степень заполнения пор метаном	a	b	Показатель достоверности, R^2
0,5	9×10^{-4}	11,3	1
0,7	$1,2 \times 10^{-3}$	14,0	1
0,8	$1,5 \times 10^{-3}$	18,2	1

Из рисунка 4, видно, что термодинамический потенциал метана, адсорбированного в порах угля одной и той же степени метаморфизма, с увеличением глубины залегания пласта закономерно повышается. Причем, судя по коэффициенту “а” из таблицы 1 и по рисунку 4, с увеличением степени заполнения пор метаном влияние глубины залегания угольного пласта на энергию Гиббса становится более существенным.

Одним из основных комплексных параметров, характеризующих состояние метана в пористом пространстве угольного пласта, является давление адсорбированного метана (P_a). Результаты расчетов энергии Гиббса при изменении давления адсорбированного метана в угольном пласте приведены на рисунке 5.

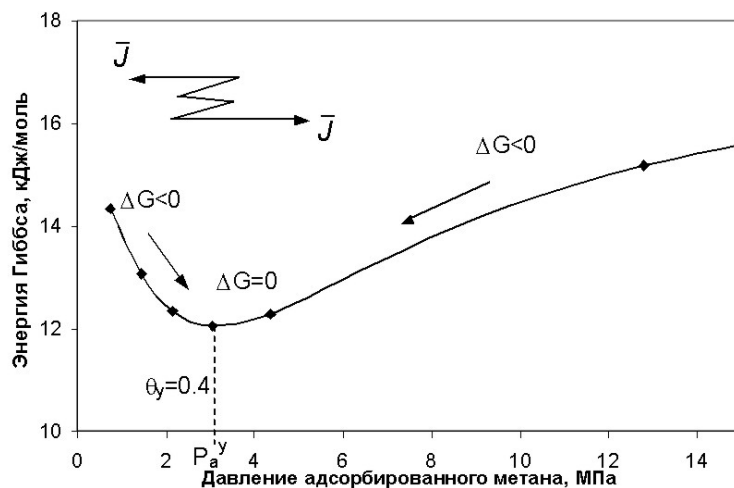


Рис. 5. Зависимость энергии Гиббса от давления метана, адсорбированного в угольном пласте: \bar{J} – направление диффузионного потока; θ_y – степень заполнения пор метаном при $\Delta G = 0$

Судя по представленному на рисунке 5 характеру взаимосвязи энергии Гиббса с адсорбированным давлением, наиболее вероятным в рассматриваемых горно-геологических условиях залегания угольного пласта является существование всего лишь одного абсолютно устойчивого ($P_a = P_a^y$) и множества неустойчивых состояний. Последнее имеет место, как в области малых ($P_a < P_a^y$), так и в области больших ($P_a > P_a^y$) давлений адсорбции. При этом можно выделить и ряд состояний, близких к устойчивому, что наблюдается на рисунке 3 в области, когда $\Delta G \approx 0$. Неустойчивые термодинамические состояния системы «адсорбированный метан – угольный пласт» характеризуются самопроизвольной диффузией метана в трещиновато-пористой угольной среде, обусловленной выравниванием давления адсорбированного метана вследствие либо поглощения пористой структурой угля свободного метана, либо самопроизвольного выделения метана из угольного пласта, когда давление адсорбции превышает предельное значение ($P_a > P_a^y$). При этом, если угольный пласт каким либо способом подпитывается свободным газом, например, через него продолжительное время происходит фильтрация газа, то это приведет к тому, что в угольном массиве процесс сорбционного поглощения метана порами угля периодически будет сменяться процессом его спонтанного выделения и наоборот (рис. 5). То есть будет происходить цепной процесс самопроизвольного выделения адсорбированного метана из угольного пласта. Этот процесс можно описать определенным периодом, давлением адсорбированного метана и другими параметрами, обусловленными горно-геологическими и горнотехническими условиями ведения горных работ. 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 соб-

ственным 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 ν имеет линейный характер $PV = \nu R_T T$, (R_T – универсальная газовая постоянная, T – температура, V – объем адсорбированного газа).

Если следовать принципам 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.

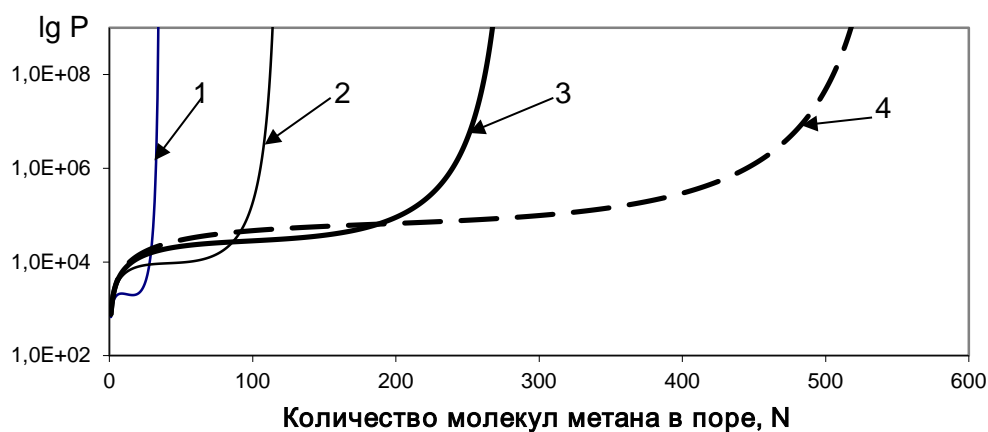
Исследования по определению давления адсорбированного метана в микропорах угольного массива приведены в ряде работ [5, 11, 13]. После соответствующих преобразований можно получить выражение [11, 13] для определения давления адсорбированного метана в угольном массиве, которое имеет следующий вид:

$$P = \frac{\theta}{9 \times 10^{-8} (1 - \theta)} \exp \left[\frac{\theta}{1 - \theta} - \frac{2674}{T} (0,323 - 0,56 e^{-R/16,3}) \theta \right], \quad (12)$$

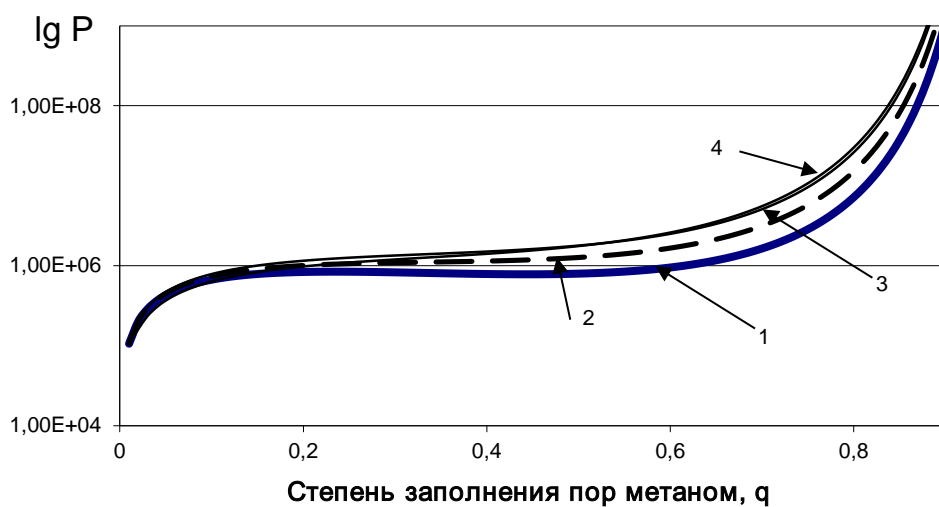
где: R – радиус микропор; θ – степень заполнения пор газом.

Приведенное выражение (12) 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 θ . Результаты расчета этого давления в порах угля радиусом 10, 15, 20 и 25 Å при температуре 320 К приведены на рисунке 6. Как видно из рисунка 6, 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. 6а). При повышении степени заполнения пор метаном больший участок стабильного давления имеют поры меньшего размера.



а



б

Рис. 6. 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

При установлении закономерности изменения давления адсорбированного метана с увеличением глубины залегания угольного пласта учитывался геотермический градиент [12]. Результаты расчета давления адсорбированного метана на различной глубине залегания угольного пласта для Донецкого бассейна представлены на рисунке 7.

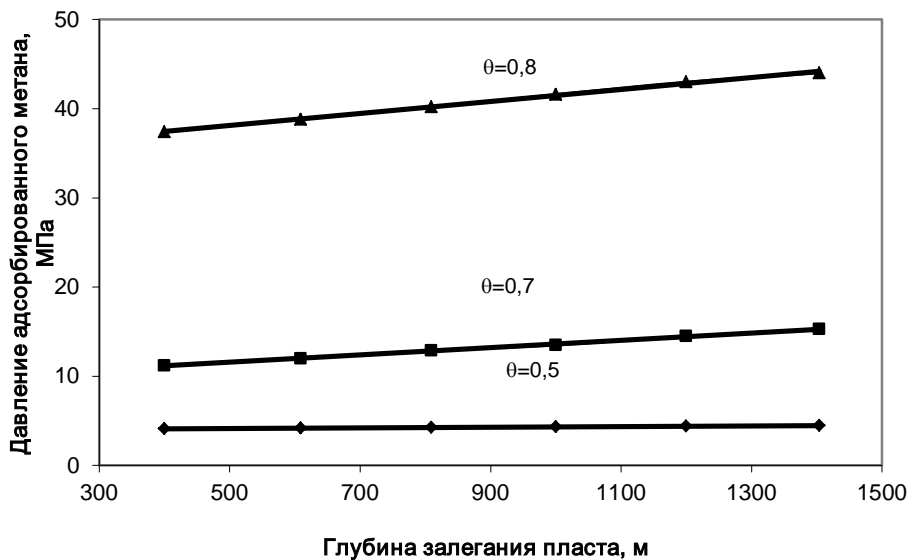


Рис. 7. Зависимость давления адсорбированного метана в угольном пласте от глубины его залегания при различной степени заполнения пор метаном θ

Из рисунка 7 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, судя по рисунку 7, влияние глубины залегания пласта, на давление адсорбированного в угле метана закономерно возрастает. На большей глубине, как и следовало ожидать, соответствует большее давление адсорбции. При этом, как уже говорилось, давление адсорбированного метана (P_a) является одним из основных комплексных параметров, характеризующих состояние метана в пористом пространстве угольного пласта. А энергия Гиббса, оцениваемая при изменении давления адсорбированного метана в угольном пласте, характеризует степень неустойчивости

сорбционного состояния массива, т.е. возможность реализации цепного процесса самопроизвольного выделения адсорбированного метана из угольного пласта. Естественно, при ведении горных работ этот процесс необходимо учитывать при оценке общего метановыделения в забой и на его основе с учетом других характеристик, обусловленных горно-геологическими и горнотехническими условиями, уже рассчитывать максимально допустимые темпы выемки угля.

Таким образом, оценка термодинамической устойчивости адсорбированного метана в угольном массиве позволяет понять физику различных процессов потери газодинамической устойчивости угольного массива и корректно подойти к объяснению многих газодинамических проявлений горного давления, сопровождающихся внезапными, периодически повторяющимися газовыделениями. Кроме того, использование данного подхода к оценке сорбционного состояния метана в угольном пласте может служить основой для уточнения безопасных условий ведения горных работ на высокогазонасыщенных угольных пластах и для повышения эффективности критериев прогноза выбросоопасности угольного массива. В частности используя предлагаемую методологию оценивать возможную опасность спонтанного выделения сорбированного метана из угольного пласта и оценивать безопасные условия для максимально допустимых темпов выемки угля.

СПИСОК ССЫЛОК

1. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — К. : Наукова думка, 1988. — 190 с.
2. Эттингер И. Л. Газоемкость ископаемых углей. — М. : Недра, 1966. — 223 с.
3. Бобин В. А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура. — М. : ИПКОН АН СССР, 1987. — 136 с.
4. Алексеев А. Д., Сургай Н. С. Прогноз и управление состоянием горного массива. — Киев : Наукова думка, 1994. — 200 с.

5. Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г. Активация десорбции метана в угольном пласте. — Днепропетровск : Вебер, 2007. — 252 с.
6. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика. Часть 1. Том 5. — М. : Наука, 1976. — 584 с.
7. Myers A. L., Siperstein F. Characterization of adsorbents by energy profile of adsorbed molecules // *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2001. — P. 73—81.
8. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики. — Киев : Наукова думка, 1989. — 848 с.
9. Zhou L., Zhang J. A Simple Isotherm Equation for Modeling the adsorption Equilibria on Porous Solids over Wide Temperature Ranges // *Langmuir*, 2001, Vol. 17. — pp. 5503 — 5507.
10. Алексеев А. Д., Василенко Т. А., Волошина Н. И. Метан в ископаемых углях // *Геотехническая механика: Межв. сб. научн. тр. / Институт геотехнической механики НАН Украины*. — Днепропетровск : ИГТМ НАНУ, 2003. — Вып. 42. — С. 186—198.
11. Минеев С. П. Свойств газонасыщенного угля // С. П. Минеев. — Днепропетровск : НГУ, 2009. — 220 с.
12. Методика геофизических исследований скважин Донбасса / И. А. Гаркавенко, В. Ю. Зайченко, А. Ф. Михедько, Н. П. Развалов. — Киев : Наукова думка, 1971. — 156 с.
13. Минеев, С. П. Давление адсорбированного метана в угольных пластах // С. П. Минеев, А. А. Прусова, М. Г. Корнилов, А. А. Рубинкий / *Геотехнічна механіка : Міжвід. Зб. наук. праць / Ін-т Геотехнічної механіки НАН України*. — Киев : Дніпропетровськ, 2008, Вип. 80. — С. 130—137.