

4. *Baltabekov A.S., Kuketaev T.A., Tulegulov A.D., Amanbaeva D.B.* Photo and recombination luminescence KPO3 // The Bulletin of the KarSU. A series of the physicist. — 2009. — No. 2.
5. *Garces N.Y., Stevens K.T., Halliburton L.E., Demos S.G., Radousky H.B., Zaitseva N.P.* Identification of electron and hole traps in KH_2PO_4 crystals // Appl. Phys. — 2001. — Vol. 89. — No. 11.
6. *Clark R.* The computer chemistry. — М.: IL, 1989. — P. 210.

УДК 622.324.5

Распад твердого раствора углеметана Decay of coal methane firm solution

Таткеева Г.Г.

Карагандинский государственный технический университет (e-mail: tatkeeva@mail.ru)

Көмір мен шахталы метанның алыну сұрақтары зерттелген. Көмір+метан қатты ерітіндісінің ыдырауының термодинамикалық моделі ұсынылған. Көмірлі қабаттардан метан эмиссиясының теоретикалық аспектісі қарастырылған. Метанды көмірлі қабаттардан бөліп алудың үш сатысы ұсынылған. Сондай-ақ бөліп алудың кинетикасы және скважинадағы оның тізбектей қозғалысының қиындықтары көрсетілген. Ұсынылған модельдердің эксперименталды берілгендерімен келісімі талқыланған.

Question of coal and mine's methane origins was considered. The thermodynamic model of decay coal and methane firm solution was offered. Theory aspect of methane emission was also considered. Was offered three steps to extract methane from coal stratums. There are problems with learning of kinetics exit of methane from coal stratums and subsequent condition of moving in the chink. Discussing agree with offered models on testing results.

Введение

Необходимость, возможность и экономическая целесообразность крупномасштабной промышленной добычи метана из угольных пластов подтверждается опытом освоения метанугольных промыслов в США, которые занимают лидирующее положение в мире по уровню развития «новой газовой отрасли». Промышленная добыча метана из угольных пластов ведется также в Австралии, Канаде и Китае. В 2003 г. «Газпром» России приступил к реализации проекта по оценке возможности промышленной добычи метана из угольных пластов в Кузбассе.

По оценке А.Т. Айруни, общие ресурсы метана Карагандинского угольного бассейна в пределах проектных глубин разработки угольных пластов шахтами составляют порядка 100 млрд. м³, при этом общие промышленные ресурсы метана в пределах эксплуатируемых шахтами глубин, т.е. метан, который может быть извлечен при добыче угля и промышленно использован, составляют 10–12 млрд. м³. На сегодняшний день есть уверенность, что именно добыча газа метана, как дополнительного энерго-ресурса, будет одним из лучших прорывных проектов Казахстана и войдет в число лидеров нашей экономики для будущего поколения страны.

Проблема извлечения шахтного метана непосредственно связана с формой его существования в угольных пластах. Решение этого вопроса ведет за собой всю технологическую цепочку его добычи и транспортировки.

Основным механизмом эмиссии метана из угольных пластов считается его десорбция из открытых пор угля с учетом теории массопереноса в пористой среде, теории фильтрации и ряда других. В рамках такого подхода опубликовано огромное число работ. Однако считать проблему эмиссии метана из угольных пластов решенной нельзя. К этому выводу пришли многие исследователи.

Открытие твердых углегазовых растворов дало возможность для уточнения известных и разработки новых методов прогноза и управления газокинетическими характеристиками пластов и потоками метана в углегазоносных массивах горных пород.

Структура углей

Знания элементного состава углей бывает достаточно для первичного знакомства с химическими свойствами углей. Это позволяет определить направление его переработки или его энергетическую цен-

ность. Когда ставится задача получения твердого продукта, например, металлургического кокса или углеродистых материалов, встает проблема синтеза упорядоченных структур углеродных атомов. Угольные коксы с упорядоченной структурой образуются тогда, когда исходный уголь содержит «зародыши» такой структуры, формирующиеся в результате взаимодействия макромолекул угольного вещества. Поэтому при обсуждении строения углей на разных стадиях углефикации рассматривают два уровня его организации: молекулярный и надмолекулярный.

Угольное вещество состоит из органической массы, минеральных веществ и влаги, количество которых подвержено значительным колебаниям. Содержание углерода в каменном угле, в зависимости от его сорта, составляет от 75 до 95 %. Неорганическая часть угля имеет сложный минералогический состав, изменяющийся при нагревании, поэтому прямое количественное определение содержания в нем минеральных примесей довольно сложно.

Органическое вещество угля можно рассматривать как сложный трехмерный природный сополимер, который состоит из сетки макромолекул и отдельных молекул, присоединенных к этой сетке [1]. На рисунке 1 показана такая скелетная структура битуминозного угля и представлено поперечное сечение макромолекулярной сетки.

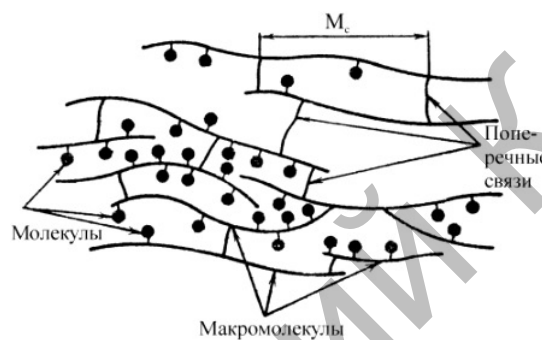


Рис. 1. Структура битуминозного угля: точки — молекулы, присоединенные или захваченные молекулярной сеткой; M_c — молекулярная масса отрезка полимерной цепи между узлами сетки, которая может быть выражена как средняя молекулярная масса на одну поперечную связь, дающую представление о частоте (густоте) сетки

Данную структуру характеризуют следующие факторы:

- химическая структура полимерной сетки, углеродный скелет сетки и гетероатомные функциональные группы;
- химическая природа поперечных связей и определенная частота;
- наличие отдельных молекул, присоединенных или захваченных сеткой;
- характерное расстояние между макромолекулами, наличие определенных сил, связывающих вместе макромолекулы и молекулы.

Очевидно, все эти факторы являются различными для углей разных геологических регионов, вследствие разного состава первоначального вещества растений и разных условий окружающей среды во время диагенетического и метаморфного этапов формирования угольных слоев.

Благодаря информации, полученной элементным анализом, рентгеновской дифракцией, инфракрасной спектроскопией, высокоразрешающей ЯМР-спектроскопией угля в твердом состоянии и состоянии химической деградации, удается построить упрощенную гипотетическую скелетную структуру макромолекулы угля, которая представлена на рисунке 2. Здесь стрелками показаны слабые связи, которые могут быть легко разорваны при нагреве. В результате разрушения фрагменты такой макромолекулы могут представлять собой смесь углеводородов в жидком состоянии с массой от нескольких десятков до нескольких сотен атомных единиц, которая характерна для бензина, дизельного топлива и мазута соответственно [2].

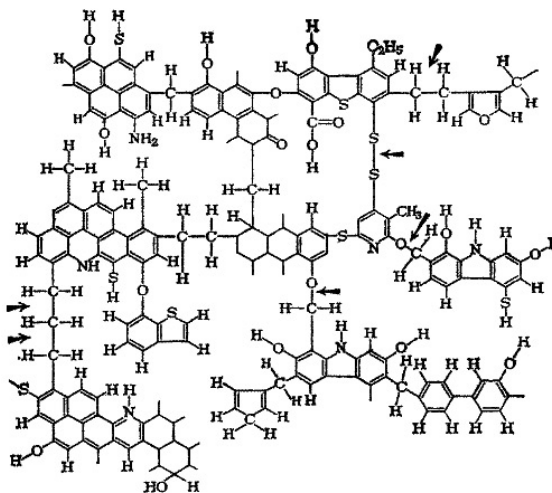


Рис. 2. Упрощенная гипотетическая скелетная структура макромолекулы угля

Как видно из рисунка 2, макромолекула угля состоит из групп конденсированных ароматических колец, число которых внутри группы изменяется от одного до нескольких единиц для углей разной стадии зрелости. В среднем для угля средней стадии метаморфизма в каждую группу входит около трех колец. Эти группы связаны гидроароматическими и в значительно меньшей мере гетероатомными структурами. Гидроароматические, а также алициклические связующие структуры определяют пространственное трехмерное расположение макромолекулы.

Важное значение имеет природа поперечных связей макромолекулы угля. До настоящего времени она еще недостаточно ясна. Однако считают, что, по крайней мере, некоторые поперечные связи аналогичны эфирным группам. Открытым остается вопрос об измерении степени поперечных связей. Знание природы и степени поперечных связей имеет большое значение для анализа процессов конверсии угля, поскольку, по-видимому, именно эти связи определяют физические свойства углей и доступ реагентов к внутренним слоям макромолекулы угля.

Отдельные молекулы (обычно массой от 70 до 800 атомных единиц) могут быть извлечены из угля путем экстракции растворителями при температуре, при которой еще не разрушаются химические связи в этих отдельных молекулах. В таких экстрактах было идентифицировано свыше 300 веществ. Большинство из них является, по-видимому, ароматическими углеводородами, азотистыми ароматическими соединениями и кислородными ароматическими соединениями, имеющими различное число конденсированных ароматических колец.

Расстояние между макромолекулами угля, определенное с помощью рентгеновского рассеяния, является различным: там, где ароматические кольца перекрываются, оно $\sim 0,34\text{--}0,38$ нм. Такие ароматические структуры могут даже образовывать кристаллиты, которые состоят из нескольких ароматических плоских колец. На некотором расстоянии от таких скоплений расстояние между макромолекулами уже нельзя определить по рентгеновскому рассеянию. Некоторую информацию о расстояниях между макромолекулами можно извлечь из измерений пористости угля. Очень важное значение имеют поры диаметром менее 1,2 нм, и обычно таким микропорам приписывают значение расстояния между макромолекулами. Объем открытых пор в угле распределяется следующим образом: объем ($\text{см}^3/\text{г}$) при диаметре пор $< 1,2$ нм составляет 0,02 — 0,07; при 1,2 — 30,0 нм — 0,04 — 0,1; свыше 30,0 нм — 0,009 — 0,09. Суммарный объем пор — 0,07 — 0,2 $\text{см}^3/\text{г}$.

Ниже, на рисунке 3, приведена качественная картина физической структуры угольной частицы с характерной пористостью.

Понятие средней макромолекулы или среднестатистической структурной единицы угля удобно для расчетов, но в действительности молекулярная масса макромолекул в любом образце угля изменяется в широком интервале. При этом более высокомолекулярные компоненты формируют жесткий скелет угольного вещества, а низкомолекулярные размещаются в межмолекулярном пространстве. Последние могут быть извлечены органическими растворителями при более или менее высоких температурах и давлениях. Эту часть угольного вещества иногда называют подвижной фазой, а неизвлекаемую — неподвижной (или угольной матрицей).

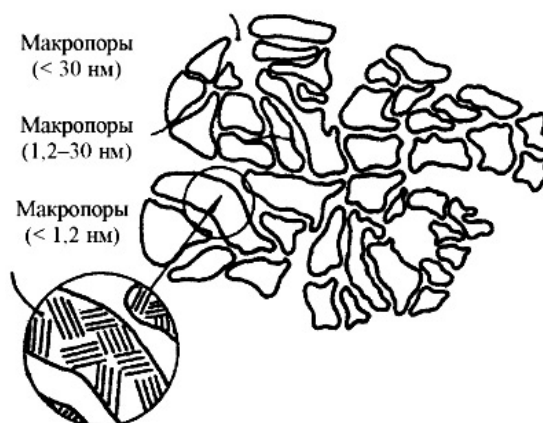


Рис. 3. Физическая структура угольной частицы

Молекулярная структура угля в заметной мере определяет и его надмолекулярную структуру [1]. По мере увеличения доли углерода, входящего в ароматические фрагменты, возрастает степень их конденсированности, и за счет ван-дер-ваальсовых сил начинают формироваться кристаллитоподобные образования. Рост ароматичности происходит за счет диспропорционирования водорода между дегидрирующимися нафтеновыми структурами и подвергающимися гидрогенолизу мостиковыми связями и функциональными группами. В результате средняя молекулярная масса снижается и достигает минимума примерно при 75 масс. % углерода в органической массе угля, а затем начинает возрастать за счет процессов конденсации. Потеря функциональных групп приводит к ослаблению межмолекулярных донорно-акцепторных и водородных связей, что облегчает переориентацию макромолекул и формирование кристаллитов. Таким образом, изменение молекулярной структуры вещества приводит к изменению надмолекулярной структуры угля в ходе углефикации. Углям различных степеней унификации могут быть приписаны следующие надмолекулярные структуры (рис. 4).

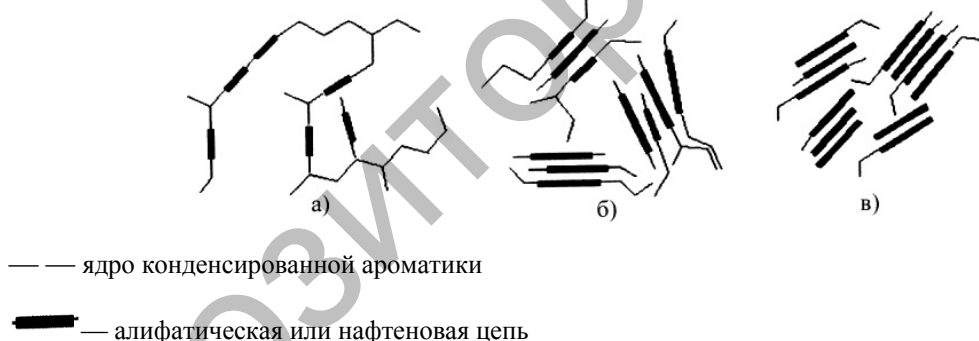


Рис. 4. Структура углей низшей (а), средней (б) и высшей (в) степени углефикации

На ранних стадиях углефикации ориентированные плоские слои практически отсутствуют, макромолекулы находятся в форме глобул (свернуты в клубки), содержащих хаотически разбросанные, изолированные бензольные кольца. Угли средней степени углефикации включают частично ориентированные в пространстве слои конденсированных ядер, а доля неароматических атомов углерода снижается. Наконец, вещество наиболее углефицированных антрацитов образовано практически только графитоподобными слоями, организованными в турбостратные кристаллиты.

В настоящее время принято рассматривать уголь как устойчивый аморфный сополимер, состоящий из совокупностей мономерных звеньев, связанных относительно слабыми поперечными связями.

Природа шахтного метана

Природа происхождения газов, содержащихся в угленосных отложениях, окончательно не установлена [3]. Основная масса исследователей считает, что метан угольных месторождений образовался при биохимических процессах разложения растительного вещества и не претерпел изменений в течение многих миллионов лет.

В соответствии со второй моделью в процессе дегазации мантии интенсивные потоки мантийных газов — водород, метан и другие газы сорбировались порами и трещинами угленосных пластов. Насыщение угленосной толщи путем сорбции экзогенных газов также происходило в далеком историческом периоде.

Получившая в последнее время широкое распространение абиогенная модель [4, 5] до сих пор считается спорной, по крайней мере, в отношении абиотической генерации метана в значительных количествах. Однако недавние находки абиогенного метана в мантийных газах и жидкостях на других планетах, теоретические расчеты и экспериментальные исследования образования и изотопного фракционирования метана делают эту концепцию все более убедительной. Одним из весомых аргументов в пользу абиогенной гипотезы является экспериментальное получение метана на различных катализаторах при очень мягких условиях, соответствующих верхней земной коре [6].

В ряде работ показана возможность формирования метана и легких углеводородов с составом, близким к природному газу, и содержанием метана свыше 90 %, путем гидрирования CO_2 в присутствии железного катализатора Fe_2O_3 . Это дало возможность авторам предположить добавочный механизм возникновения природного газа в угольных пластах, учитывая протяженность геологических эпох. Каталитическое действие железистых минералов и глин было обнаружено также при искусственном метаморфизме.

Таким образом, шахтный метан может быть представлен несколькими источниками генерации:

1. Метан метаморфогенного происхождения, образовавшийся в угольных пластах и вмещающих породах «in situ» на различных этапах формирования угольного месторождения. Он является наиболее прогнозируемым.

2. Метан глубинного происхождения, мигрирующий по сети тектонических нарушений в осадочной толще в разрабатываемый горный массив. Он разделяется на: а) метан, поступающий из более глубоко залегающих угольных пластов, а также из нефтяных или газовых залежей, залегающих ниже каменноугольных отложений; б) мантийный метан, проникающий в осадочную толщу с угольными пластами непосредственно из мантии по разломам кристаллического фундамента.

3. Метан, генерирующийся, как на протяжении времени существования ископаемых углей, так и по настоящее время, в результате химических реакций. Он наименее исследован. Его опасность заключается в том, что он образуется в локальной зоне угольного пласта (до нескольких метров) и заранее прогнозировать его наличие средствами газовой защиты невозможно.

Адсорбированный метан

В настоящее время для описания адсорбционных равновесий часто используются методы, в которых роль поверхности адсорбента сводится лишь к созданию адсорбционного поля. Такое предположение позволяет существенно упростить описание равновесия, однако не является адекватным с физической точки зрения. Ведь даже в простейшем случае — адсорбции на плоской однородной поверхности поверхностное натяжение адсорбента неизбежно изменяется в результате взаимодействия адсорбированных молекул с поверхностными атомами (молекулами или ионами). Нескомпенсированные силы, приложенные к поверхностным частицам адсорбента, уменьшаются, что приводит к его деформации. Величина адсорбционной деформации зависит от свойств рассматриваемой адсорбционной системы. И только для твердых тел с относительно малой удельной поверхностью возмущения в приповерхностном слое относительно слабы, поэтому структуру адсорбента в первом приближении допустимо рассматривать как инертную. Нет сомнения в том, что для микропористых адсорбентов подобное допущение нельзя считать обоснованным, поскольку согласно современным представлениям почти все их атомы участвуют в адсорбционном взаимодействии.

Для микропористых адсорбентов величина адсорбционной деформации, даже при высоких давлениях, невелика, однако из-за высокого модуля всестороннего расширения (сжатия) твердого тела энергия, затрачиваемая на такую деформацию, значительна. Она может оказывать существенное влияние на определяемые посредством адсорбционных и калориметрических экспериментов термодинамические характеристики.

Выразить математически явление адсорбционной деформации в зависимости от степени заполнения адсорбционного пространства молекулами адсорбата так, чтобы формулы отражали реальное перемещение частиц адсорбата по поровому пространству, крайне затруднительно [7]. Как правило, в прикладных исследованиях основной интерес представляют макроскопические особенности того или

иного процесса. Микроскопические детали имеют значение тогда, когда они способны повлиять на общую картину процесса.

Клатродобные структуры

Это газовые гидраты — твердые кристаллические вещества, внешним видом напоминающие снег или рыхлый лед [8]. Способностью образовывать гидраты обладают все гидрофобные газы (в том числе и метан) и легколетучие органические жидкости, которые имеют размеры в пределах 0,38–0,92 нм. На рисунке 5 показана макромолекула угольного вещества, которая содержит гидрат метана. Теплота разложения гидрата метана составляет лишь 54,2 кДж/моль, тогда как теплота сгорания свободного метана 890 кДж/моль. Таким образом, на разложение гидрата метана требуется лишь около 6 % теплоты, выделяющейся при сгорании содержащегося в нем метана.

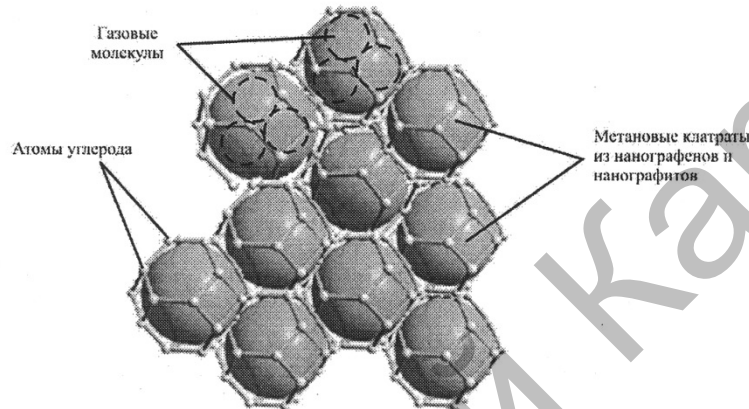


Рис. 5. Макромолекула угольного вещества в метастабильном состоянии

Твердый углеметановый раствор

Хотя многие детали структуры углеметана до сих пор не ясны, тем не менее экспериментальные данные, базирующиеся на методиках сорбции и ЯМР, позволяют утверждать, что метан входит внутрь целостного блока и на его поверхность в молекулярном виде, т.е. не происходит диссоциации молекул метана при вхождении в твердый раствор в угле [9]. Связь молекул метана с угольным веществом обеспечивается главным образом ван-дер-ваальсовыми силами.

Энергия вхождения E_v молекулы метана в твердый раствор не является строго определенной величиной, она зависит от конкретной локализации молекулы. Среднюю оценку $E_v \approx 0,2$ эВ (200 кДж/моль) можно получить из калориметрических данных.

Сорбированный углем метан распределяется между твердым раствором (абсорбция) и поверхностью трещин и пор (адсорбция). Уголь обладает большой удельной поверхностью, порядка $20 \text{ м}^2/\text{см}^3$, поэтому количество адсорбированного метана может быть сопоставимо с количеством абсорбированного. Однако это не так и количество абсорбированного метана значительно превосходит количество адсорбированного.

Это возможно в том случае, если энергия связи молекулы метана с поверхностью угля E_n значительно меньше E_v . Нужно отметить, что в литературе вопрос о соотношении E_v и E_n для метана остается открытым.

Метан Карагандинского угольного бассейна

Карагандинский угольный бассейн занимает площадь около 3000 квадратных километров и представлен угленосными отложениями карбона в виде трех синклиналильных структур: Шерубайнуринской, Карагандинской и Верхнесокурской, которые разделены соответственно Алабасским и Майкудукским поднятиями.

Степень метаморфизма углей возрастает со стратиграфической глубиной от газовых углей тентекской свиты до коксовых и отощенных в карагандинской и ашлярикской свитах. Кроме того, метаморфизм углей возрастает и в южном направлении с ростом мощности угленосной толщи, а также по падению угольных пластов. Это обуславливает разнообразие состава углей от газовых до антрацитов включительно на юге бассейна. Угли витринитовые (60–80 %), среднезольные (10–25 %)

в Долинской и Карагандинской свитах, высокозольные (20–35 %) в Ашлярикской и Тентекской свитах [10]. Различие в метаморфизме углей сказывается и на распределении метана по формам существования (см. табл.).

Т а б л и ц а

Распределение метана по формам существования в углях Карагандинского угольного бассейна средней стадии метаморфизма на глубине свыше 800 м, по данным ИПКОН РАН

Локализация метана в угле	Форма существования метана	Количество метана, %
Внутри макропор, микротрещин, других дефектов сплошности угля в природных условиях	Свободный	2–12
На угольных поверхностях природных пор и дефектов сплошности, межблочных промежутках (включая объемное заполнение переходных пор и макроскопических дефектов)	Адсорбированный	8–16
В межмолекулярном пространстве угольного вещества	Твердый углеметановый раствор	70–85
В дефектах ароматических слоев кристаллитов	Химически сорбированный метан	1–2
Внутри клатраподобных структур	Твердый раствор внедрения	1–3

Из таблицы следует, что подавляющая часть (около 80 %) метана Карагандинского угольного бассейна на глубине свыше 800 м находится в состоянии твердого углеметанового раствора.

Отсюда следует вывод: **для эффективного извлечения метана Карагандинского угольного бассейна необходимы энергетические воздействия на угольные пласты, стимулирующие распад углеметанового раствора и соответствующее газовыделение.**

Неравновесная термодинамика распада углеметана

Молекулы газа в угольном веществе или поверхностном слое будем рассматривать как систему невзаимодействующих частиц, погруженную в термостат (углевещество). Квантовые переходы, обусловленные взаимодействием молекул газа с термостатом, будут диссипативными (с вероятностью P) в отличие от взаимодействия с внешним полем (с вероятностью F). Диссипативные процессы приводят к тому, что вторичное поле (отклик системы) всегда меньше первичного.

Процесс распада углеметана происходит под действием некоторого внешнего поля (теплого, механического и т.п.) и представляет собой необратимый процесс.

Используя общую методологию работ [11, 12], для вероятности диссипативных процессов имеем

$$P = \frac{2\Delta S}{k\tau} \exp\left\{-\frac{E_m - G^0/\bar{N}}{kT}\right\}, \quad (1)$$

где ΔS — изменение энтропии в диссипативном процессе; E_m — среднее значение энергии основного состояния молекул; τ — время релаксации.

Полученное нами выражение (1) по форме совпадает с уравнением Аррениуса, но в нашем случае энергия активации реакции распада (деструкции) угольного вещества приобретает более прозрачный физический смысл. Запишем выражение для энергии активации

$$E_{акм} = \frac{E_m - G^0/c}{kT}. \quad (2)$$

В уравнении (2) мы заменили \bar{N} на c , т.е. число молекул на их концентрацию. Из уравнения (2) следует, что энергия активации зависит от нескольких параметров: энергии связи молекул E_m (для нескольких сортов молекул она различна, т.е. мы имеем набор молекулярных уровней энергии); концентрации молекул; энергии Гиббса; температуры.

В нашей модели невзаимодействующих частиц и с учетом аддитивности энергии Гиббса мы будем иметь

$$G^0 = c_1 G_1^0 + c_2 G_2^0 + \dots + c_n G_n^0;$$

$$c = c_1 + c_2 + \dots + c_n;$$

$$E_m = E_1 + E_2 + \dots + E_n.$$
(3)

Таким образом, каждый сорт молекул имеет свою энергию активации

$$E_{актi} = \frac{E_{mi} - G_i^0 / c_i}{kT}.$$
(4)

Это приводит к селективности процесса деструкции угольного вещества и ступенчатой функции газовыделения (рис. 6).

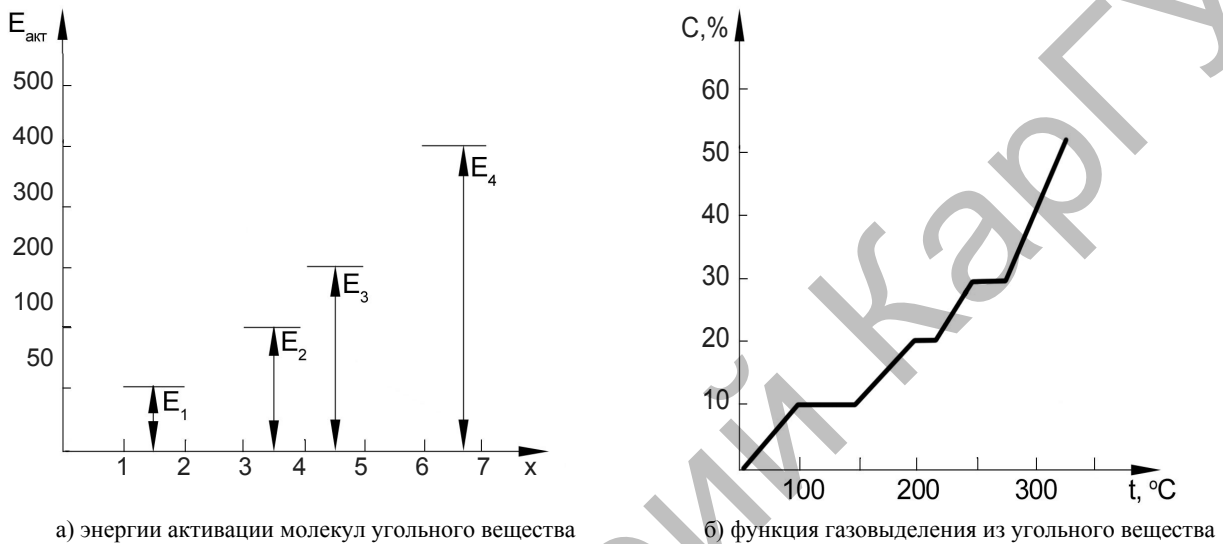


Рис. 6. Схематическое представление о распределении энергии активации молекул углеводорода и температурная зависимость газовыделения из угольного пласта

Из (2) и (4) видно, что чем больше молекул газа или летучих веществ, тем меньше энергия активации. Для наших целей, не делая большой ошибки, мы будем рассматривать только ту часть газовыделения, которая связана с метаном. В этом случае энергия активации распада углеметана будет иметь вид

$$E_{актm} = \frac{200 - G^0 / c}{kT}.$$
(5)

Здесь мы приняли $E_m = 200$ кДж/моль — средняя энергия связи метана в угольном веществе, о которой мы говорили выше. Энергия активации распада углеметана зависит от температуры так, как это показано на рисунке 7. При температуре $T = T_p$ собственно и начинается распад углеметана.

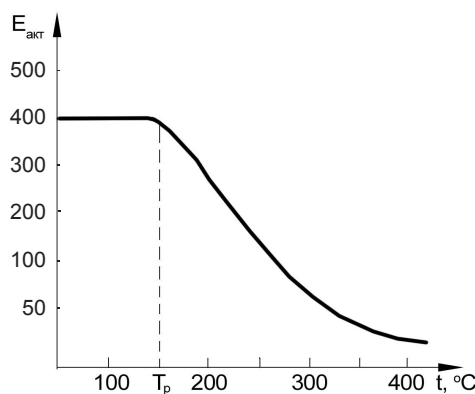


Рис. 7. Схематическое изображение температурной зависимости энергии активации распада углеметана

В ряде работ для углей ряда метаморфизма методом дериватографии определены значения энергии активации, которые оказались примерно одинаковыми — около $E_{\text{акт}} = 0,65$ кДж/моль.

Выше мы уже отмечали различие температур начала газовой выделения, например, самая высокая у фюзенита (390 °С), витринита (335 °С), экинита (250 °С) или $T_{\text{ср}} = 325$ °С. Тогда в формуле (5) $kT \approx 825 \cdot 10^{-23}$ Дж К⁻¹.

Подставляя все численные оценки, мы получим: $G^0/c = 200 — 536 \cdot 10^{-26}$. Ясно, что второй член правой части пренебрежимо мал. Вновь, обозначая энергию связи (или энергия распада) через E_m , мы получаем очень интересное соотношение

$$\frac{G^0}{c} = E_m. \quad (6)$$

Энергия активации процесса распада углеметана тем меньше, чем меньше энергия Гиббса углеводорода.

Теоретические аспекты метановыделения из угольных пластов

Если мы в качестве функции отклика Φ из [12] возьмем относительное газовой выделение $\Phi = c/c_0$ и линеаризуем это выражение, то получим формулу:

$$\frac{c}{c_0} = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0, \text{ или}$$

$$c = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0^2, \quad (7)$$

где c_0 — начальная концентрация метана в углеводороде (угольном пласте), т.е. метаносность; A — работа (энергия) внешних сил (поля); C_1 — константа.

Формула (7) дает квадратичную зависимость газовой выделения от метаносности пласта (рис. 8).

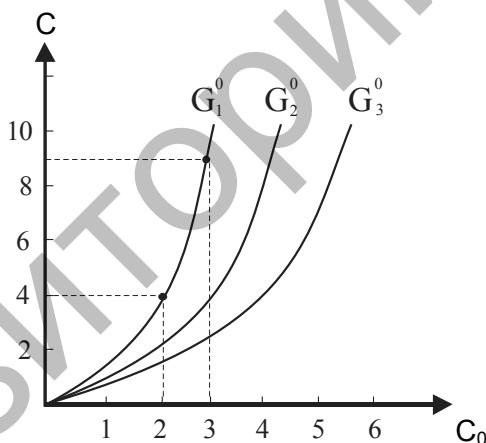


Рис. 8. Схематическая зависимость газовой выделения от метаносности угольного пласта

В простейшем случае метановыделение линейно увеличивается с увеличением глубины залегания пласта и формула (7) дает квадратичную зависимость роста метаносности от глубины залегания.

Три стадии извлечения метана из угольных пластов

Из приведенных выше результатов наших исследований и других авторов вытекает следующая картина выхода метана из угольного пласта: на первой стадии инициируется распад углеметана на твердую и газообразную фазы; на второй стадии полученный при распаде газ, а также газ, адсорбированный в поровом пространстве угля, диффундирует по системе трещин и открытых пор в скважинное пространство; на третьей стадии газ выходит на поверхность.

На первой стадии описание процесса распада твердого раствора углеметана осуществляется на основе нашей модели

$$c = \frac{kT}{C_1} \cdot \frac{A}{G^0} \cdot c_0^2.$$

Здесь основную роль играет работа A внешних сил, определяющая, в конечном счете, возможность деструкции углеводорода и ее интенсивность.

На второй стадии процесс газопереноса сквозь угольный пласт к скважине описывается различными диффузионно-фильтрационными моделями, в которых делаются те или иные приближения.

Массоперенос метана по системе открытых каналов происходит путем фильтрации. Движущей силой процесса выступает градиент давления газа. Поскольку фильтрация — это безынерционный процесс, то для его описания применяется известное уравнение Дарси, которое в одномерном случае записывается так:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{k}{\mu} \cdot \rho \cdot \frac{\partial P}{\partial x} \right],$$

здесь k — коэффициент проницаемости; μ — динамическая вязкость метана.

В случае вытеснения газа воздушным потоком в отточную скважину описание процесса усложняется и уравнения фильтрации выглядят так:

$$n \frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{kT}{\mu n} c \operatorname{grad}(cR) \right] - W_m - W_o;$$

$$n \frac{\partial c_m}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{kT}{\mu n} c_m \operatorname{grad}(cR) \right] - W_m;$$

$$n \frac{\partial c_o}{\partial t} = \operatorname{div} \left[\frac{kT}{\mu n} c_o \operatorname{grad}(cR) \right] - W_o,$$

здесь W — скорость притока газа из пористых блоков в фильтрационный объем; индексы m и o относятся к метану и кислороду соответственно.

На третьей стадии процесс выхода метана из угольного пласта на поверхность через скважину обычно описывается классической газодинамикой.

Заключение

На сегодняшний день трудности изучения кинетики выхода метана из угольных пластов и последующего движения его по скважине обусловлены своеобразием механизмов механических, химических и структурных параметров угольного вещества. Так, в каменных углях различная степень метаморфизма, неоднородная пористость и трещиноватость, глубина залегания, ряд физических факторов определяют широкий спектр параметров, влияющих на скорость потока газа. Предложенные в настоящей работе модели дают возможность оценить многие параметры эмиссии метана из угольных пластов и, более того, предложить методы интенсификации процесса газовыделения.

References

1. Saranchuk V.I., Airuni A.T., Kovalev K.E. Under molecule organization, structure and properties of coal. — Kiev, 1988. — 190 p.
2. Ettinger I.L., Ettinger I.L. Physical chemistry of gas coal stratum. — M.: Science, 1981. — 103 p.
3. Alekseev A., Ulyanov E., Razumov O. etc. The nature of mine methane // Energyonline. — 2010. — No.1 (2) — P. 1–17.
4. Glasby G.P. Abiogenic origin of hydrocarbons: A historical overview // Resource Geology. — 2006. — Vol. 56. — P. 85–98.
5. Proskurovski G., Lilley M.D., Seewald J.S. at al. Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field // M.: Science, 2008. — Vol. 319. — No.5863. — P. 604–607.
6. Medina J.C., Butala S.J., Bartholomew C.H., Lee M.L. Iron-catalyzed CO₂ hydrogenation as a mechanism for coalbed gas formation // Fuel. — 2000. — Vol. 79. — P. 89–93.
7. Zaliven S.N. Modeling deformation of microporous adsorbents. The candidate of physic and math science autoref. — Tver, 2010. — 22 p.
8. Dyabin U.A., Gushin A.L. Gas hydrates // Sorov educational journal. — 1998. — No.3. — P. 55–64.
9. Bin B.A., Bobin B.A. Processes in nature coal and its structure. — M.: IPCDB AS The USSR, 1987. — 136 p.
10. Airuni A.T. Present G.M., Baimuhametov S.C. etc. Working out problems of coal methane beds, industrial extraction and use of mine methane in the field of Karaganda city. — M.: Release. Academy of mountains science of Russia, 2002. — 318 p.
11. Portnov V.S., Urov V.M. Connection of magnetic susceptibility of magnetic ores with thermodynamic parametrs and the iron maintenance // Mountains journal. — 2004. — No.6. — P. 122–126.
12. Urov V.M. Thermodynamic of luminescing systems // Herald of KSU. Physics series. — 2005. — No.3 (39). — P. 13–15.