DOI: 10.25558/VOSTNII.2021.53.64.004 УДК 622.831.322 © С.А. Шепелева, В.В. Дырдин, 2021

С.А. ШЕПЕЛЕВА канд. техн. наук КузГТУ, г. Кемерово e-mail: shepelevasa@kuzstu.ru



В.В. ДЫРДИН д-р техн. наук, проф. КузГТУ, г. Кемерово e-mail: vvd1941@mail.ru



ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ГАЗОГИДРАТОВ МЕТАНА В КАМЕННЫХ УГЛЯХ

В статье описывается эксперимент по изучению физических процессов, протекающих в системе каменный уголь – природный газ при изменении внешних параметров. Процесс распространения тепла в угле зависит от значения коэффициента температуропроводности, следовательно, экспериментальные графики, полученные для центра автоклава, не отражают процесс фазового перехода при распространении тепла от стенок к центру автоклава. В статье представлено решение, позволяющее определить распределение температуры со временем в каменном угле при фазовых переходах газовых гидратов метана в автоклаве в зависимости от изменения температуры в процессе нагревания стенок автоклава.

Ключевые слова: МЕТАН, ГАЗОВЫЙ ГИДРАТ, КАМЕННЫЙ УГОЛЬ, ГАЗОДИНАМИЧЕ-СКИЕ ЯВЛЕНИЯ.

В течение длительного времени происходит изучение процессов кинетики сорбции/десорбции газов каменными углями. Интенсивно изучаются формы связи метана с угольным веществом, выделение метана и факторы, способствующие этому процессу. В настоящее время получила широкое распространение гипотеза о существовании твердых углегазовых растворов (ТУГР) в угольных пластах [1], одной из возможных форм которых могут быть газовые гидраты метана. На данный момент не существует единой теории, объясняющей большие объемы газовыделения, например, при внезапных выбросах, поскольку учитывается только свободный и сорбированный метан.

Газовыделение при внезапных выбросах часто достигает сотен тысяч м³ на 1 т выброшенного угля. При этом природная газоносность выбросоопасных пластов обычно имеет величину в несколько раз ниже. Относительно причин и вероятного механизма внезапных выбросов существуют различные точки зрения. Одни исследователи приписывают основную роль газовому фактору (давлению газов, заключенных в порах выбросоопасных пород), другие — горному давлению. Для существующих глубин разработки на

Рудничная аэрогазодинамика

шахтах Кузбасса характерны термодинамические параметры, допускающие наличие в угольных пластах твердых углегазовых растворов природных газов, а также газовых гидратов, которые при определенных условиях могут интенсивно диссоциировать и участвовать в возникновении выбросоопасных ситуаций. Условия существования газовых гидратов определяются фазовой диаграммой «метан – вода» в координатах давление – температура (рис. 1). Область существования гидратов ограничена областью над кривой. Для существующих глубин разработки (500-1000 м) на шахтах восточных и северных месторождений России давление газа может составлять 5-25 Мпа, а температура 7-18 °С. Эти условия совпадают с областью над кривой на фазовой диаграмме (см. рис. 1).



Рис. 1. Экспериментальная фазовая кривая системы вода – метан [2]

Газовый гидрат представляет собой клатратное кристаллическое соединение, каркас которого построен из молекул воды, а полости каркаса заполнены молекулами гидрофобных газов [3]. Элементарная ячейка кристаллической решетки с кубической структурой КС-І содержит две малые (D) и шесть больших (T)полостей, образованных 46 молекулами воды. Из одного объема газового гидрата при разложении выделяется до 170 объемов газа, приведенного к нормальным условиям. Усредненная стехиометрическая формула гидрата метана. Границей стабильности газового гидрата на Р-Т диаграмме является равновесная кривая, определяющая условия сосуществования трех фаз: гидрата, жидкой воды

или льда, метана или другого гидратообразующего газа. В больших количествах газовые гидраты обнаружены в осадочных породах в зоне вечной мерзлоты и в придонных зонах морей и океанов [3–5].

В статье [6] теоретически и экспериментально показано, что газовый гидрат метана может формироваться в природном угле. Для исследования свойств газового гидрата в ограниченном поровом пространстве угольного вещества использовалась установка (рис. 2), основным элементом которой является стальной цилиндрический автоклав (2), снабженный отсечным краном (3), преобразователем давления (4) и термопарой (5), находящейся в геометрическом центре автоклава. Автоклав помещался в программируемый криостат (1) с жидким теплоносителем, омывающим внешние стенки автоклава, температура которого могла поддерживаться на постоянном значении либо, в соответствии с заданной программой, повышаться или понижаться с постоянной скоростью.



Рис. 2. Схема экспериментальной установки:
1 — термостат; 2 — автоклав с углем и газом;
3 — газовый кран; 4 — преобразователь давления;
5, 6 — преобразователи температуры,
установленные внутри и снаружи автоклава;
7 — многоканальный измеритель МИТ-8;
8 — персональный компьютер ПК

Подготовленный уголь марки Г (газовый), отобранный на шахте им. 7 Ноября Ленинского месторождения Кузбасса с заданной влажностью 4,7 %, помещался в автоклав, который представлял собой цилиндр с внутренним диаметром d = 58,5 мм и высотой h = 108 мм, где создавалось необходимое давление газа. Автоклав выдерживали при комнатной температуре для достижения сорбционного равновесия, затем помещали в холодильник с отрицательной температурой (-10 °C), создавая условия для ускоренного формирования гидрата внутри угля. Время предварительной выдержки автоклава в холодильнике задавали от 0,5 суток до 10,5 суток и более, варьируя, тем самым, условия экспериментов. Посредством преобразователей давления (4) и температуры (5, 6) на протяжении эксперимента измерялось газовое давление внутри автоклава, температура внутри автоклава, а также температура теплоносителя, омывающего автоклав снаружи. Каждые 20 секунд данные от преобразователей поступали на измеритель температуры МИТ-8, выполняющий функцию аналого-цифрового преобразователя, и заносились в память компьютера (8), используемого в качестве самописца. Автоклав с углем и метаном при отрицательной температуре перемещали в термостат и задавали программу повышения температуры теплоносителя с постоянной скоростью от (-10 °C) до (+15 °C), чтобы изучить разложение наработанного газового гидрата в центре автоклава (рис. 3).



Рис. 3. Экспериментальный график изменения газового давления при повышении температуры в центре автоклава после разной продолжительности выдержки автоклава при низкой температуре (уголь Г, влажность w₀ = 4,71 %)

Форма перегиба на *P-T* кривых, представленных на рис. 3, определяется распределением температуры в центре автоклава. Процесс распространения тепла в угле зависит от значения коэффициента температуропроводности, следовательно, данные графики устанавливают зависимость давления от температуры в центре автоклава, но при этом температура стенки автоклава значительно выше. Следовательно, они не отражают процесс фазового перехода в автоклаве при распространении тепла от стенок к центру автоклава.

В данной статье поставлена задача изучить процесс фазового перехода газовых гидратов метана в автоклаве в зависимости от изменения температуры в процессе нагревания стенок автоклава.

Для установления формы кривой T(x, t)и определения времени разложения газовых гидратов в автоклаве решим соответствующую краевую задачу. Типичной моделью с фазовыми переходами является задача Стефана. Процесс распространения тепла с фазовыми переходами описывается уравнением теплопроводности:

$$a\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t},\tag{1}$$

где T(x, t) — искомая функция распределения температурного поля внутри автоклава, a — коэффициент температуропроводности каменного угля, который рассчитывается по формуле:

$$a = \frac{\lambda}{c_{\rm p}\rho},\tag{2}$$

где λ — удельная теплопроводность массива, Вт/м·К; c_p — удельная теплоёмкость при постоянном давлении Дж/кг·К; ρ — плотность массива, кг/м³. Коэффициенты λ , c_p , ρ терпят разрыв в точке фазового перехода. Примем, что размеры частиц угля (0,5 ÷ 1,0 мм) гораздо меньше, чем диаметр автоклава (58,5 мм), поэтому содержимое автоклава можно считать однородным.

Распределение температуры в начальный момент времени задается следующим условием: $T(\mathbf{x}, 0) = T_0$. На протяжении эксперимента температура внешних стенок автоклава линейно повышалась в соответствии с про-

граммой изменения температуры теплоносителя, в котором находился автоклав. Зададим линейный закон повышения температуры теплоносителя с течением времени:

$$T = \theta \cdot t + T_0, (3)$$

где *θ* — скорость изменения температуры теплоносителя, постоянная величина, К/час.

От момента включения нагрева до начала разложения гидрата проходило от 2-х до 6-ти часов, поэтому можно считать, что во всем объеме автоклава температура угля изменялась с постоянной скоростью, равной скорости изменения температуры внешних стенок.

Аналитическое решение для задачи Стефана существует только в одномерной постановке на полубесконечной прямой. Рассмотрим процесс протаивания:

$$a_1 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t},$$
 при 0 < x < ξ (t), t > 0, (4)

$$a_2 \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = \frac{\partial T}{\partial t},$$
 при $\xi(t) < x, t > 0,$ (5)

где a_1 — коэффициент для талой зоны; a_2 — для мерзлой зоны; х — координата, отсчитываемая от стенки автоклава до его центра. На подвижной границе $\xi(t)$ установим температуру фазового перехода:

$$T(\xi(t), t) = T_{m}, t > 0.$$
 (6)

Зададим граничное условие Неймана, для этого введем удельный тепловой поток, пропорциональный $\frac{1}{\sqrt{t}}$:

$$\lambda_1 \frac{\partial T}{\partial x} = -\frac{q}{\sqrt{t}}, t > 0, q > 0 t > 0, q > 0.$$
 (7)

Движение фронта (границы) фазового перехода [7–8]:

$$\xi(t) = 2k\sqrt{a_1t}, t > 0.$$
 (8)

Для задачи с граничным условием Неймана точное решение [9] находят в виде:

$$T(x,t) = \frac{q}{\lambda_1} \sqrt{\pi a_1} \left(\operatorname{erf}(k) - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_1 t}}\right) \right)$$

для области 0 < x < $\xi(t)$, t > 0, (9)

$$T(x,t) = T_0 + (T_m - T_0) \frac{\operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{a_2 t}}\right)}{\operatorname{erfc}\left(k\sqrt{\frac{a_1}{a_2}}\right)},$$
$$x > \xi(t), t > 0, \qquad (10)$$

где число *k* находят из трансцендентного уравнения:

$$\frac{q}{\rho L} \sqrt{\frac{\pi}{a_1}} \frac{1}{e^{k^2}} - \frac{c_2(T_m - T_0)}{L v e^{\nu^2 k^2} erfc(\nu k)} = k \sqrt{\pi}, \quad (11)$$

где , $\nu = \sqrt{\frac{a_1}{a_2}}$, L — энтальпия фазового перехода (для газового гидрата метана L = 51,7 кДж/ (моль-К).

Для нахождения корня трансцендентного уравнения (11) можно использовать итерационный метод Ньютона: k = 0,115.

Согласно справочным данным удельная теплопроводность каменных углей составляет величину порядка $\lambda = (0,1 - 2,2)$ Вт/м·К; плотность каменного угля ρ = (1,25 – 1,4)·10³ кг/м³; удельная теплоёмкость при постоянном давлении $c_p = (0,9 - 1,5) \cdot 10^3 \, \text{Дж/кг·К.}$ Тогда максимально возможное значение коэффициента температуропроводности каменного угля может быть равно $a_{max} = 195 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$, а его минимальное значение составляет $a_{min} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{c}.$

Проведем численное моделирование одномерной задачи распространения тепла в угле с учетом фазовых переходов. Температура фазового перехода гидратов метана при давлении p = 4,8 МПа составляет значение $T_m = 278$ К. Начальное условие: $T_0 = 263$ К. Результаты представлены на рис. 4.

Температура, К 520 468 416 3 364 312 5 260 0,001 0,002 0,003

При значении коэффициента температуропроводности $a_{min} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ уголь ратуры разложения за 7,5 минут.

возле стенки автоклава прогреется до темпе-



Рис. 4. Положения границы разложения газовых гидратов после начала нагревания стенки автоклава со скоростью 9 К/час при значении коэффициента теплопроводности $a_{min} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{c}$: 1 — через 7,5 минут; 2 — через 30 минут; 3 — через 40 минут; 4 — начальная температура на стенке и внутри автоклава $T_0 = 263$ K; 5 — температура фазового перехода гидратов метана $T_m = 278$ K

При значении коэффициента темпера- возле стенки автоклава прогреется до темпетуропроводности $a_{max} = 195 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ уголь ратуры разложения за 11,5 минут (рис. 5).



Рис. 5. Положения границы разложения газовых гидратов после начала нагревания стенки автоклава со скоростью 9 К/час при значении коэффициента теплопроводности $a_{max} = 195 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$: 1 — через 11,5 минут; 2 — через 13 минут; 3 — через 15 минут; 4 — начальная температура на стенке и внутри автоклава $T_0 = 263$ K; 5 — температура фазового перехода гидратов метана $T_m = 278$ K

Скорость движения фронта фазового перехода при разных значениях коэффициента температуропроводности каменного угля показана на рис. 6.

Таким образом, процесс разложения газовых гидратов метана будет неравномерным с течением времени. Из графиков видно, что максимальная скорость разложения приходится на первые несколько секунд, а время формирования внезапного выброса от появления предшествующих звуковых эффектов в призабойной части массива: треск, фонтанчики пыли, до начала движения угля составляет 5–30 с.



Рис. 6. Измерение скорости движения фронта фазового перехода с течением времени: 1 — при значении коэффициента температуропроводности $a_{min} = 4,76 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{c}$ 2 — при $a_{max} = 195 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{c}$

При постоянном давлении время нагрева стенки автоклава до температуры разложения газогидрата в ее окрестности зависит от величины коэффициента температуропроводности угля и с его ростом возрастает.

Скорость движения фронта (границы) разложения газогидрата в углях с высоким коэффициентом температуропроводности в 4–10 раз превышает скорость ее движения в углях с низким коэффициентом температуропроводности.

Разложение газогидратов может происходить также при резком падении газового давления при адиабатном расширении, которое может происходить в краевой части угольного пласта при разрушении его части и значительном трещинообразовании. Высокая скорость разложения газогидратов может способствовать формированию здесь выбросоопасных ситуаций.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полевщиков Г.Я., Непеина Е.С., Цуран Е.М Разработка методики оценки термодинамики распада углеметановых геоматериалов // Вестник Кузбасского государственного технического университета. 2015. № 6. С. 13–19.

2. Безверхий П.П., Мартынец В.Г., Матизен Э.В. Коэффициенты диффузии метана. Процесс растворения газа // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. 2002. Приложение к спецвыпуску № 10.

3. Кузнецов Ф.А., Истомин В.А., Родионова Т.В. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований // Российский химический журнал. 2003. Т. XLVII. № 3. С. 5–18.

4. Макогон Ю.Ф. Гидраты природных газов. М.: Недра, 1974. 208 с.

5. Истомин В.А., Якушев В.С. Газовые гидраты в природных условиях. М.: Недра, 1992. 236 с.

6. Смирнов В.Г., Манаков А.Ю., Дырдин В.В. Скорость образования и разложения газового гидрата, формирующегося в природном угле // Известия высших учебных заведений. Физика. 2019. Т. 62. № 10 (742). С. 112–121.

7. Alexiades V., Solomon A.D. Mathematical modeling of melting and freezing processes. Hemisphere Publishing Corporation, 1993.

8. Tikhonov A.N., Samarskii A.A. Equations of Mathematical Physics. Dover Publications, 2011. P. 800.

9. Lozano R.F., Lara M.A. About the exact solution in two phase-stefan problem // Engenharia Termica (Thermal Engineering). 2007. Vol. 6. No. 2. P. 70–85.

DOI: 10.25558/VOSTNII.2021.53.64.004

UDC 622.822 © S.A. Shepeleva, V.V. Dirdin, 2021

S.A. SHEPELEVA

Candidate of Engineering Sciences KuzGTU, Kemerovo e-mail: shepelevasa@kuzstu.ru

V.V. DIRDIN

Doctor of Engineering Sciences, Professor KuzGTU, Kemerovo e-mail: vvd1941@mail.ru

INVESTIGATION OF PHASE TRANSITIONS OF METHANE GAS HYDRATES IN STONE COALS

The article describes an experiment to study the physical processes that occur in the coal-natural gas system when external parameters change. The process of heat propagation in the coal depends on the value of the temperature conductivity coefficient, therefore, the experimental graphs obtained for the center of the autoclave do not reflect the process of phase transition when heat propagation from the walls to the center of the autoclave. The paper presents a solution that allows determining the temperature distribution over time in coal at the phase changes of methane gas hydrates in the autoclave depending on the temperature change during heating of the autoclave walls.

Keywords: METHANE, GAS HYDRATE, COAL, GAS-DYNAMIC PHENOMENA. **REFERENCES**

1. Polevshchikov G.Ya., Nepeina E.S., Tsuran E.M. Development of a methodology for assessing the thermodynamics of decomposition of coal-methane geomaterials // Bulletin of Kuzbass State Technical University [Vestnik Kuzbasskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta]. 2015. No. 6. P. 13–19. [In Russ.].

2. Bezverkhy P.P., Martynets V.G., Matizen E.V. Methane diffusion coefficients. Gas dissolution process // Chemistry and computer modeling. Butlerov messages. 2002. Supplement to special issue No. 10. [In Russ.].

3. Kuznetsov F.A., Istomin V.A., Rodionova T.V. Gas hydrates: historical excursus, current state, research prospects // Russian Chemical Journal. 2003. T. XLVII. No. 3. P. 5–18. [In Russ.].

4. Makogon Yu.F. Natural gas hydrates. M.: Nedra, 1974. 208 p. [In Russ.].

5. Istomin V.A., Yakushev V.S. Gas hydrates in natural conditions. M.: Nedra, 1992. 236 p. [In Russ.].

6. Smirnov V.G., Manakov A.Yu., Dyrdin V.V. The rate of formation and decomposition of gas hydrate formed in natural coal // News of higher educational institutions. Physics. 2019. Vol. 62. No. 10 (742). P. 112–121. [In Russ.].

7. Alexiades V., Solomon A.D. Mathematical modeling of melting and freezing processes. Hemisphere Publishing Corporation, 1993.

8. Tikhonov A.N., Samarskii A.A. Equations of Mathematical Physics. Dover Publications, 2011. P. 800.

9. Lozano R.F., Lara M.A. About the exact solution in two phase-stefan problem // Engenharia Termica (Thermal Engineering). 2007. Vol. 6. No. 2. P. 70–85.