

УДК 539.21:622.411.33

Т. А. Василенко, А. К. Кириллов, А. Н. Молчанов, А. В. Вишняков,
Д. А. Пономаренко*Институт физики горных процессов НАН Украины, Донецк, Украина*

О давлении, необходимом для проникновения метана в межслоевые промежутки угольной матрицы

Рассмотрен вопрос о возможности нахождения метана в интеркаляционном состоянии в угольной матрице. Проведен расчет давления, необходимого для возникновения такой структуры в системе ископаемый уголь-метан. Показано, что величины необходимых давлений настолько велики, что образование интеркаляционной структуры уголь-метан в условиях шахт Донбасса маловероятно.

Ключевые слова: ископаемый уголь, структура угля, метан, давление, интеркаляция.

В настоящее время проблема более полного извлечения метана из угольных пластов с целью его утилизации и дальнейшего использования в качестве альтернативного вида топлива является очень важной. Для оценки количества метана в угле и времени его выхода из пласта [1] необходимо знать в каком фазовом состоянии находится метан в угле [2, 3]. Угольное вещество по своей структуре подобно слоистым соединениям графита [4], для которых существует возможность создавать интеркаляционные соединения с примесными молекулами и атомами, внедренными в межслоевые промежутки графитовой матрицы [5, 6]. Такие образования обладают исключительными физическими свойствами и широко используются в современной технике, в частности для создания устройств для хранения газообразных и конденсированных материалов [7].

Рассмотрим систему уголь-метан. В данном случае нас интересует, может ли уголь образовывать с метаном интеркаляционные соединения, при которых между соседними ароматическими слоями угольной структуры будет располагаться слой молекул метана.

При вхождении метана в уголь молекула флюида может диссоциировать либо внедряться в угольное вещество как целое. Т.е. рассматриваемый вопрос распадается на два случая.

1-й вариант. Оценим вероятность диссоциации молекулы метана с последующим вхождением образовавшихся ионов в угольное вещество и образованием новых связей. На диссоциацию метана на CH_3 и H необходимо затратить 90 ккал/моль [8]. При взаимодействии CH_3 с углем возникает связь $\text{C}-\text{C} - 60$ ккал/моль, водород образует Ван-дер-Ваальсову связь $- 4$ ккал/моль. Итого проигрыш в энергии равен $\Delta E = 90 - 64 = 26$ (ккал/моль). Соответственно концентрация метана в угле в таком случае будет пропорциональна $c = kP \sim P \exp(-\Delta E/T) \sim \exp(-40)$ (т. е. является чрезвычайно малой).

2-й вариант. Молекула метана внедряется в угольное вещество как целое. Взаимодействие между метаном и угольным веществом в этом случае является флуктуационно-дипольным (Ван-дер-Ваальсовым) и может быть представлено в виде слабого притягивающего потенциала [9], обратно пропорционального шестой степени расстояния между атомами (на расстояниях $r > r_0$). На достаточно коротких ($r < r_0$) расстояниях решающее значение будет иметь отталкивание между ионными остатками. На этих расстояниях отталкивание должно быть сильнее притяжения. Обычно для расчетов используют потенциал Леннарда-Джонса [10], имеющий вид (рис. 1):

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

где ϵ – глубина потенциальной ямы, r_0 – значение r , при котором $\phi(r) = 0$.

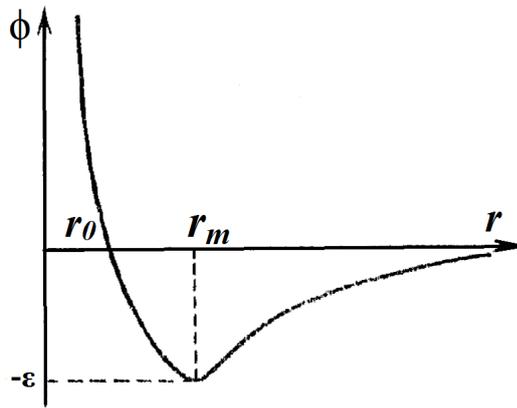


Рис. 1. Зависимость потенциала Леннарда-Джонса от расстояния между частицами [10]. Точка минимума отвечает $r_m = 2^{1/6} r_0$

Параметры ε и r_0 характеризуют силу притяжения и радиус отталкивательной сердцевины (примерно диаметр молекулы). Проведем оценки. Если расстояние до ближайшего соседа в два раза меньше равновесного расстояния, тогда

$$\phi(r_0/2) = 4\varepsilon \left[(2)^{12} - (2)^6 \right],$$

т. е. потенциал резко возрастает.

Расстояние между плоскостями ароматических слоев в угольном веществе в зависимости от стадии метаморфизма изменяется от $\sim 0,39$ до $\sim 0,35$ нм, эффективный диаметр молекулы метана 0,414 нм, т. е. будет очень сильное отталкивание и вероятность вхождения метана между этими слоями чрезвычайно мала.

Таким образом, поскольку молекула метана является нейтральной и инертной молекулой, то вероятность вхождения ее между соседними ароматическими слоями ничтожна.

Оценим давление, необходимое для проникновения метана в межслоевые промежутки. Исходим из закона Генри $c = \nu\rho_0$, (ν - растворимость метана в угле в равновесном состоянии, ρ_0 - плотность метана в свободной фазе) или через давление, $c = \nu P/T$ (c, ρ_0 - измеряются в $1/\text{м}^3$):

$$\nu = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{|\psi|/T}$$

здесь $\Omega \sim d^3$, где d диаметр молекулы метана, $d = 0,414$ нм, $\psi = \varepsilon_{\text{в угле}} - \varepsilon_{\text{в вакууме}}$.

Тогда

$$c = \frac{P}{\Omega T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{|\psi|/T}$$

или

$$c\Omega = \frac{P}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{|\psi|/T}$$

где $c\Omega$ – это удельное содержание метана в межслоевых промежутках.

Пусть $c\Omega = 10^{-2} - 10^{-1}$, что соответствует концентрации метана в угле 1%–10%. Давление, необходимое для создания такой концентрации, равно

$$P = c\Omega T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} e^{\psi/T} \quad (2)$$

Характер температурной зависимости функции (2) в большой степени определяется знаком ψ : ψ может быть либо больше нуля, либо меньше. Схематически зависимость давления от температуры для разной по знаку энергии связи приведена на рис. 2.

Для комнатной температуры ($T = 300\text{ K}$) эта формула имеет вид:

$$P = c\Omega P_T e^{\Psi/T} = 4,76 \cdot 10^5 c\Omega e^{\Psi/T} \text{ МПа} \quad (3)$$

Здесь

$$P_T = T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} = 4,76 \cdot 10^5 \text{ МПа}$$

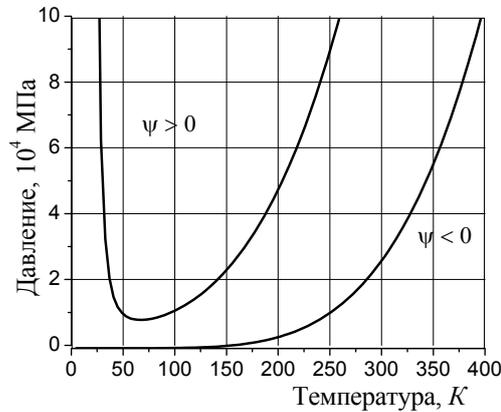


Рис. 2. Зависимость давления от температуры для разной по знаку энергии связи

Рассмотрим случай, когда расстояние между молекулой метана и слоями, в которые эта молекула должна внедриться достаточно велико и таково, что

$$\phi(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 0,$$

т.е. нет ни притяжения, ни отталкивания (см. рис. 1). В этом случае $r = r_0 = 0,89d = 0,369\text{ нм}$, что соответствует расстоянию между условными слоями $0,738\text{ нм}$. Давление в этом случае при условии 10% концентрации метана между слоями будет составлять порядка $5 \cdot 10^4\text{ МПа}$.

В общем случае, но в первом приближении, давление в зависимости от расстояния будет иметь следующий вид в соответствии с потенциалом Леннарда-Джонса:

$$P = c\Omega T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} e^{4\epsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] / T} \quad (4)$$

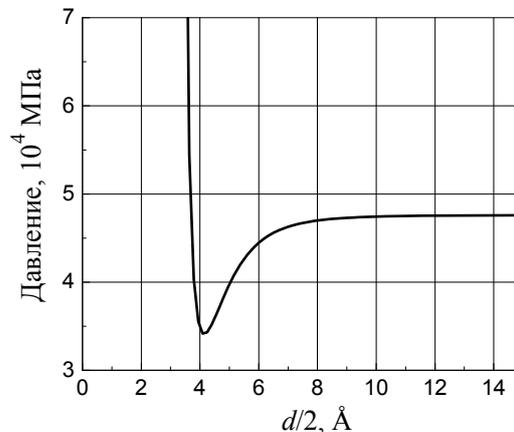


Рис. 3. Зависимость давления от расстояния между слоями

Пусть $T = 300 \text{ K}$, а $\varepsilon \sim T_{\text{кип.метана}} = 101,6 \text{ K}$, $c\Omega = 10^{-1}$, тогда

$$P = 4,76 \cdot 10^4 e^{\frac{4}{3} \left[\left(\frac{3,69}{r} \right)^{12} - \left(\frac{3,69}{r} \right)^6 \right]} \text{ МПа} .$$

На рис. 3 схематически показана зависимость давления, необходимого для создания 10% концентрации метана в межслоевом пространстве, от расстояния между слоями при комнатной температуре.

Выводы

Проведенные расчеты показывают, что давление, необходимое для создания структур в угольной матрице, подобных интеркаляционным, очень велико, на несколько порядков выше существующего горного давления. В условиях шахт Донбасса таких давлений нет и поэтому нахождение метана в интеркаляционном состоянии в ископаемом угле маловероятно.

Библиографический список

1. Диффузионно-фильтрационная модель выхода метана из угольного пласта / А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, К. В. Гуменник [и др.] // Журнал техн. физики. - 2007. - Т. 77, № 4. - С. 65-74.
2. Alexeev A. D. Methane phase in fossil coal under pressure / A. D. Alexeev, V. V. Sinolitsky, T. A., Vasilenko [et al.] // Физика и техн. высоких давлений. - 1993. - Т. 3, № 2. - С. 3 - 10.
3. Alexeev A. D. Phase states of methane in fossil coals / A. D. Alexeev, T. A. Vasilenko, E. V. Ulyanova // Solid State Communication. - 2004. - Vol. 130, N 10 - P. 669-673.
4. Новиков Ю. Н. Слоистые соединения графита со щелочными металлами / Ю. Н. Новиков, М. Е. Вольпин // Успехи химии. - 1971. - Т. 40, Вып. 9 - С. 1568-1592.
5. Pilliere H. Influence of critical temperature on the phases formed during the intercalation of methane in CsC_{24} / H. Pilliere, J. L. Soubeyroux, F. Beguin // Phase Transitions: A Multinational Journal. - 1993. - Vol. 46, Issue 1, P. 27-39.
6. Methane-intercalated C_{60} : Preparation, orientational ordering, and structure / B. Morosin, R. A. Assink, R. G. Dunn, T. M. Massis, J. E. Schirber, G. H. Kwei // Phys. Rev. B - 1997. - Vol. 56, Issue 21. - P. -13611-13614.
7. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур / А. В. Елецкий // Успехи физических наук. - 2004. - Т. 174, № 11. - С. 1191-1231.
8. Кэй Дж. Справочник физика-экспериментатора / Дж. Кэй, Т. Лэби ; пер. Е. Е. Фридман ; ред. Д. А. Франк-Каменецкий. - М. : Изд-во иностр. лит., 1949. - 298 с.
9. Грег. С. Адсорбция, удельная поверхность, пористость / С. Грег, К. Синг. - Москва: Мир, 1984. - 312 с.
10. Каплан И. Г. Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий / И. Г. Каплан - М.: Наука. Главная редакция физико-математической литературы, 1982 - 312 с.

Надійшла до редколегії 20.12.2011

Т. А. Василенко, А. К. Кірілов, О. М. Молчанов, А. В. Вишняков, Д. О. Пономаренко
Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України, Донецьк, Україна

Про тиск, необхідний для проникнення метану в міжслоєві проміжки вугільної матриці

Розглянуто питання про можливість знаходження метану в інтеркаляційному стані у вугільній матриці. Проведено розрахунок тиску, необхідного для виникнення такої структури в системі вкопне вугілля-метан. Показано, що величини необхідних тисків настільки великі, що утворення інтеркаляційної структури вугілля-метан в умовах шахт Донбасу малоімовірно.

Ключові слова: вкопне вугілля, структура вугілля, метан, тиск, інтеркаляція.

T. A. Vasilenko, A. K. Kirillov, A. N. Molchanov, A. V. Vishnyakov, D. A. Ponomarenko
Institute of physics of mining processes National Academy of science of Ukraine, Donetsk, Ukraine

On the pressure required for penetration of methane in the interlayer spaces of the coal matrix

The possibility of finding of methane intercalation in a coal matrix is considered. Calculation of gas pressure which is necessary for origin of such structure in system fossil coal-methane is carried out. It is shown that the pressure is so high that existence of methane intercalation in the conditions of mines of Donets Basin is improbable.

Keywords: fossil coal, the structure of coal, methane, pressure, intercalation.