

УДК 622.023.623:622.411.332:681.2

Модель аномальных метанопроявлений при отработке угольного пласта

Аналитико-экспериментальными исследованиями оценен вклад фазовых составляющих метана в газоносность угольных пластов. Показано, что основное количество метана, выделяющегося при угледобыче, связано с процессами метаногенерации. Предложена модель аномальных метанопроявлений при отработке угольного пласта.

Ключевые слова: газоносность пластов, фазовые составляющие метана, метаногенерация, модель аномальных метанопроявлений.

Контактная информация: skipochka@ukr.net

В связи с отсутствием капитальных вложений в разведку и строительство новых шахт развитие угольной отрасли в нашей стране идет по пути увеличения глубины разработки месторождений и нагрузок на очистные забои. Оба эти фактора создают условия для существенного повышения содержания метана в рудничной атмосфере. Например, при добыче угля на глубинах более 1000 м и нагрузках на очистной забой 2–3 тыс. т/сут содержание метана в исходящей струе составляет более 5 %, что обуславливает аварийно-опасный режим работы шахты. Кроме того, возрастает вероятность возникновения газодинамических явлений, в процессе которых выделяется количество метана, на порядок и более превышающее естественную газоносность пластов.

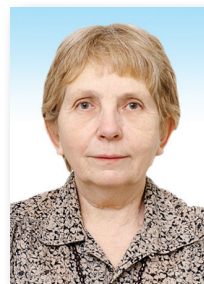
Несмотря на значительный объем новых знаний о структуре и особенностях поведения угольного вещества, в классической горной науке механизмы зарождения, развязывания и протекания внезапных выбросов угля и газа по-прежнему описываются «энергетической теорией». Согласно данной теории причина формирования газодинамических явлений – напряженное состояние массива горных пород и накопленная в нем потенциальная энергия, а причина развязывания выброса – проявление горного давления с учетом газового фактора.

Особенно консервативна трактовка вопроса о фазовых состояниях метана и их вкладе в общую газоносность пластов. Однако в последнее время некоторые ученые склоняются к тому, что метан в большей мере образуется в процессе горных работ вследствие физико-химических реакций углерода с водородом под влиянием перераспределения напряженного состояния, которое вызывает деструкцию угля, а в качестве аргументов приводят расчеты и факты из практики угледобычи [1–3].

Для выяснения природы этого явления авторы выполнили обширный комплекс атомарно-молекулярных исследований угольного вещества [4, 5]. Установлено, что аномальные метанопроявления в шахтах вызваны не истечением «готового» газа,



С. И. СКИПОЧКА,
доктор техн. наук
(ИГТМ им. Н. С. Полякова
НАН Украины)



Т. А. ПАЛАМАРЧУК,
доктор техн. наук
(ИГТМ им. Н. С. Полякова
НАН Украины)

а, чаще всего, явлением метаногенерации при разрушении угольного пласта, заключающемся в том, что при механической дезинтеграции и диспергировании углей в процессе ведения горных работ выделяется такое количество метана, которое существенно превышает естественную газоносность пласта. В основном это обусловлено синтезом метана в ходе механохимической реакции в алифатических соединениях угольного вещества, протекающей вследствие наличия катализаторов и благоприятных термодинамических условий с последующим развитием фактального процесса.

Цель исследования – на основе оценки объемов фазовых составляющих метана, кото-

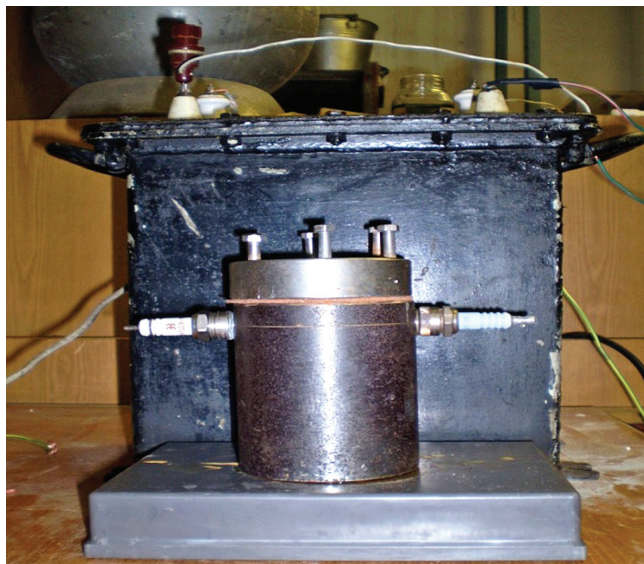


Рис. 1. Камера для электрогидродинамического взрывного разрушения образцов угля (вид со стороны источника питания).

рые содержатся в угольном пласте и выделяются при его обработке, разработать модель аномальных метанопроявлений в шахтах.

Для подтверждения явления метаногенерации при дезинтеграции угольного вещества выполнена серия экспериментов на заведомо невыбросоопасных углях марки ДГ (шахты Западного Донбасса), предварительно дегазированных методом вакуумирования. На выбор углей повлияло высокое содержание в них алифатических соединений [4]. Поскольку традиционные методы исследования свойств вещества в сосудах высокого давления ограничены давлением 10 ГПа и температурой 300 К (в силу ограничений по прочности установки и термического разрушения), был выбран метод импульсной нагрузки, обеспечивающий давление до 10^4 ГПа, температуру до 10^6 К и время разрушения 10^{-3} – 10^{-9} с. В основе метода лежит электрогидродинамический эффект – явление, заключающееся в гидравлическом ударе ионопроводящей жидкости с помощью импульсного электрического разряда в ее объеме.

В камере высокого давления (рис. 1) осуществляли разрушение угольного вещества в буферной среде (воде) с применением импульсного метода нагружения ударной волной, результатом действия которой было мгновенное измельчение образца на нано- и микро-

мерные фракции и переход их во взвешенное состояние. Изменения свойств угля и буферной среды контролировали методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), хроматографии и электронной микроскопии.

Анализ спектра ЭПР показал, что в выделенных из воды наноразмерных частицах угля, кроме традиционной для всех углей линии ЭПР с g -фактором, равным 2,0035, появляется несколько дополнительных линий с $g = 2,1955$, $g = 2,2361$ и $g = 2,3929$, обусловленных новыми парамагнитными центрами. Их суммарная концентрация на пять порядков выше концентрации исходных центров с $g = 2,0035$. Возникновение новых парамагнитных центров может быть связано с кардинальными структурными изменениями, происходящими при ударно-волновом синтезе наночастиц угля. Об этом свидетельствует выделение метана, сопровождающее описанный выше процесс разрушения.

После электрогидродинамического разрушения образцов угля буферную среду анализировали в целях определения наличия и концентрации выделившегося (сгенерированного) метана. Для этого измеряли содержание метанола, растворенного в воде. Анализ проводили газохроматографическим методом с помощью прибора ЛХМ-80 с плазменно-ионизационным детектором. В качестве разделяющей системы использовали колонку из нержавеющей стали длиной 3 м, внутренним диаметром 3 мм, заполненную носителем инертон супер зернистостью 0,16–0,2 мм и 5%-м метилфенилоксаном OV-17.

Условия анализа: температура термостата колонок 63 °С, температура испарителя 150 °С, расход газа-носителя (азот) 35 мл/мин, водорода – 30 мл/мин, воздуха – 300 мл/мин. Пробу исследуемой воды в количестве 0,8–1,2 мкл вводили шприцем МШ-10. Хроматограммы рассчитывали по площадям пиков методом внутреннего эталона, в качестве которого использовали изобутанол. Пример полученных хроматограмм приведен на рис. 2, а, б. Минимальная концентрация сгенерированного метана составила $2,45 \cdot 10^{-4}$ %. В серии экспериментов, проводимых с учетом массы образца, объема буферной среды и ее количества в пробе исследуемой воды, установлено, что объем метана, который может выделиться из 1 т угля, составляет 114–142 м³.

МЕТАНОВЫДЕЛЕНИЕ

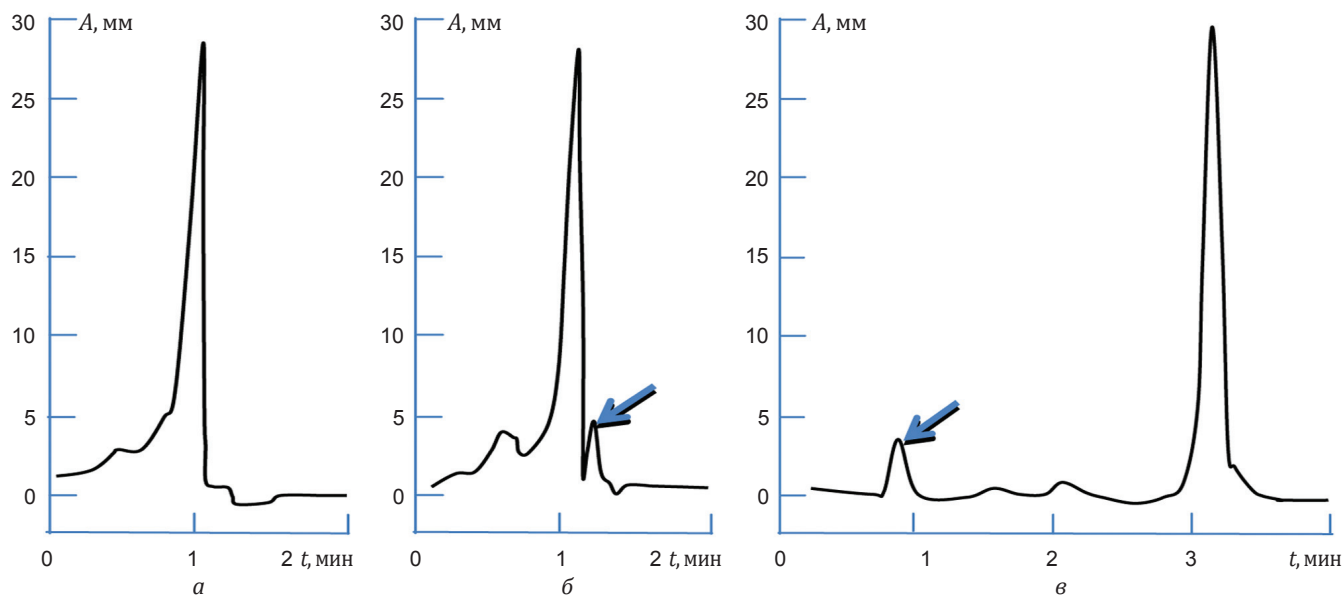


Рис. 2. Высота A хроматографических пиков на временной развертке t плазменно-ионизационного детектора прибора ЛХМ-80 для эталона (а), буферной среды (б) и равновесного пара (в) (стрелками указаны пики метана).

Кроме того, с помощью хроматографа (после специальной подготовки) была определена концентрация метана в воде с использованием коэффициента перерасчета метана по отношению к ацетону. При этом выполняли парофазный анализ серии градуированных образцов. Так, для каждого из растворов выполняли два параллельных определения путем одновременно заполнения двух флаконов и измерения высоты хроматографических пиков метана и ацетона. За результат принимали среднее из двух параллельных измерений. При изучении хроматограммы равновесного пара (рис. 2, в) установлено, что среднее значение концентрации метана составляет $0,8433 \text{ мм}^3/\text{дм}^3$, или $36 \text{ м}^3/\text{т}$.

Отметим, что аналогичные дезинтеграционные явления в углеродном массиве происходят также при проведении горных выработок и отбойке полезного ископаемого.

В предложенной модели предполагается, что после проведения горных работ в массиве устанавливается квазиравновесное состояние, при котором в сильно неоднородном по прочности массиве происходит локальное разрушение – образование трещин и микрополостей (макропор), являющихся концентраторами напряжений. Функция распределения трещин во многом определяется степенью неоднородности породы по прочностным свойствам. Давле-

ние газа в порах и трещинах на глубине 1000 м достигает 20–25 МПа.

В процессе трещинообразования у свободной поверхности массива при прохождении трещины через макропоры, содержащие метан, вследствие существенной разницы в них давлений (более 0,3 МПа [6]) возникает ударная волна. На берегах трещин она многократно отражается. При этом температура метана возрастает.

Например, при исходных значениях: давление перед фронтом волны $P_0 = 0,1 \text{ МПа}$, плотность метана $\rho = 0,65 \text{ кг/м}^3$, скорость звука в метане 455,7 м/с, показатель его адиабаты $\gamma = 1,333$, вычисленная из уравнения Пуассона [6] температура газа T_r составит:

- 410 К – при начальном давлении метана $P_H = 1 \text{ МПа}$, давлении во фронте ударной волны $P_y = 0,348 \text{ МПа}$, массовой скорости газа за фронтом ударной волны $u = 454 \text{ м/с}$ и скорости ударной волны $D = 1179 \text{ м/с}$;
- 507 К – при $P_H = 5 \text{ МПа}$, $P_y = 0,815 \text{ МПа}$, $u = 905 \text{ м/с}$, $D = 1385 \text{ м/с}$;
- 564 К – при $P_H = 10 \text{ МПа}$, $P_y = 1,25 \text{ МПа}$, $u = 1116 \text{ м/с}$, $D = 1723 \text{ м/с}$;
- 605 К – при $P_H = 20 \text{ МПа}$, $P_y = 1,65 \text{ МПа}$, $u = 1421 \text{ м/с}$, $D = 1786 \text{ м/с}$.

Таким образом, основная часть механической энергии тратится не на деструкцию поро-

ды, а на повышение внутренней энергии (нагревание), способствующее, с одной стороны, генерации метана, с другой – интенсификации процессов его десорбции.

Следует учитывать, что в случае повышения температуры до 1000 К и выше молекулы теряют «жесткость» и становятся «упругими», т. е. запускаются колебательные степени свободы. При этом на каждую степень свободы приходится энергия, в 2 раза превышающая энергию на поступательную и вращательную степени свободы. Кроме того, при высокой температуре (10^3 – 10^4 К) молекулы вначале диссоциируются, а затем ионизируются, что и приводит к образованию метана.

Поскольку ударные волны в угле отражаются от стенок трещины и друг от друга, при прямом отражении давление в волне можно определить из уравнения [6]

$$P_{от} = P_y + [2\gamma P_y(P_y - P_0)]/[(\gamma-1)P_y + (\gamma+1)P_0].$$

Подставив числовые значения P_y , получим: $P_{от1} = 1,01$ МПа, $P_{от2} = 3,89$ МПа, $P_{от3} = 7,15$ МПа, $P_{от4} = 10,35$ МПа; температура метана соответственно: $T_{от1} = 910$ К, $T_{от2} = 1332$ К, $T_{от3} = 1551$ К, $T_{от4} = 1702$ К. Такое значительное расхождение объясняется тем, что при высокой температуре запускаются колебательные степени свободы, протекают диссоциация и ионизация газа. При косом регулярном и маховском отражении ударной волны полученные параметры будут иметь меньшее значение.

В классических моделях метанообразования принято считать, что газ в угольных пластах находится в четырех **фазовых состояниях**: свободном, адсорбированном, газогидратном и абсорбированном. Оценим вклад каждой составляющей метана (подробные выкладки приведены в работах [7, 8]).

Оценка объемов **свободного** метана $Q_{св}$ выполнена приближенно, исходя из физических принципов и основываясь на известном законе Клапейрона-Менделеева [7]. В предположении, что процесс изотермический, для условий максимально возможного давления на глубине 1000 м, равного геостатическому (~25 МПа), при пористости угля 15 %, атмосферном давлении 0,1 МПа и плотности угля 1200 кг/м³ было получено $Q_{св} = 31$ м³/т, а с учетом уменьшения температуры метана примерно от 40 до 25 °С при его выходе из пласта в выработку для

изобарного процесса максимально возможный объем свободного метана составил 30 м³/т. Данное значение существенно завышено, поскольку реальное значение внутрипластового давления, полученное экспериментально, например на шахте им. А. Ф. Засядько на глубинах 1000 м и более, не превышает 10 МПа, а это значит, что объем свободного метана будет в 2,5 раза меньше.

Количество **адсорбированной** компоненты метана $Q_{адс}$ оценено путем вычисления функции распределения пор в угле, в предположении, что все они имеют форму сфер. Исходя из законов термодинамики, можно утверждать, что это справедливо и для реального случая. Причем функция распределения, полученная для отдельного случая, сохраняет свой вид для всех углей с аналогичными особенностями строения. С учетом требования равновесности состояния (равенства химического потенциала, температуры и давления), а также приняв энергию активации связанной молекулы метана равной $2,4 \cdot 10^{-19}$ Дж [4], было получено (в зависимости от принятой площади адсорбирующей поверхности) $Q_{адс} = 18...50$ м³/т. Однако этот расчет весьма приблизителен, поскольку в нем отсутствует такой параметр, как суммарная активная поверхность порового пространства, способного разместить и удерживать силами Ван-дер-Ваальса молекулы метана.

Более достоверно количество сорбированного метана на поверхностях угля можно оценить, сравнивая количество газа, выделяющееся из контейнера с углем, после его насыщения метаном и гелием. В основе этой методики – предположение о том, что гелий, в отличие от метана, не взаимодействует с углем и не адсорбируется на его поверхностях. По результатам таких экспериментов (например, [6]) получено значение $Q_{адс} \leq 10$ м³/т.

Еще одна компонента адсорбированного метана – метан в микроблоках $Q_{мб}^{адс}$. Расчеты для условий: уголь шахты им. А. Ф. Засядько (пласт l_1), давление насыщения метаном 3 МПа, объем накопительного сосуда $V_{н.с} = 12,17 \cdot 10^{-4}$ м³, давление в сосуде $P_{н.с} = 19$ кПа – показали, что суммарное количество метана в 20 г угля после насыщения его метаном ($Q_{адс} + Q_{мб}^{адс}$) составляет 295 см³, что соответствует газоносности 16,5 м³/т.

Таким образом, общее количество адсорбированного метана в углях сравнимо с его объ-

МЕТАНОВЫДЕЛЕНИЕ

емами в свободном состоянии, а если и превышает, то не более чем в 1,5–2 раза.

Газогидратную компоненту метана в угольном пласте $Q_{гг}$ оценили с использованием двух подходов: на основе законов термодинамики и в предположении, что гидрат метана – это клатратное образование. В первом случае учитывалось, что с увеличением размеров молекул газа или жидкости, образующей газоды гидраты, температура диссоциации газоды гидратов при одном и том же давлении повышается, при этом давление в угледородном массиве остается гидростатическим.

По результатам расчетов в первом случае (при температуре 298 К) $Q_{гг} = 5,3 \text{ м}^3/\text{т}$, а во втором (для влажности угля 10 %) $Q_{гг} = 4,5 \dots 6,6 \text{ м}^3/\text{т}$. Как видим, количество газогидратной составляющей незначительно и в реальных условиях внезапного выброса вряд ли может превышать 1–2 % общего количества выделившегося метана.

Расчетное значение содержания **абсорбированного** метана в твердых угледметановых растворах, полученное путем решения термодинамической задачи (условия: давление в угольном пласте 20 МПа, температура $T = 300 \text{ К}$, средняя кинетическая энергия всех молекул метана в угле равна $3kT$, где k – постоянная Больцмана), составляет $Q_{т.р} \approx 2,5 \text{ м}^3/\text{т}$. В то же время количественная оценка объемов метана, который может выделиться из твердого угледметанового раствора, выполненная исходя из химизма процесса (распада угледметанового раствора $C_{58}H_{40}O_6N \rightarrow C_{56}H_{32}O_6N + 2CH_4$), показала, что $Q_{т.р} = 58,5 \text{ м}^3/\text{т}$.

Просуммировав полученные значения, сделаем вывод, что максимально возможный объем метана, который может находиться в угольном пласте и выделиться из него в результате произошедшего газодинамического явления, исходя из традиционных представлений о фа-

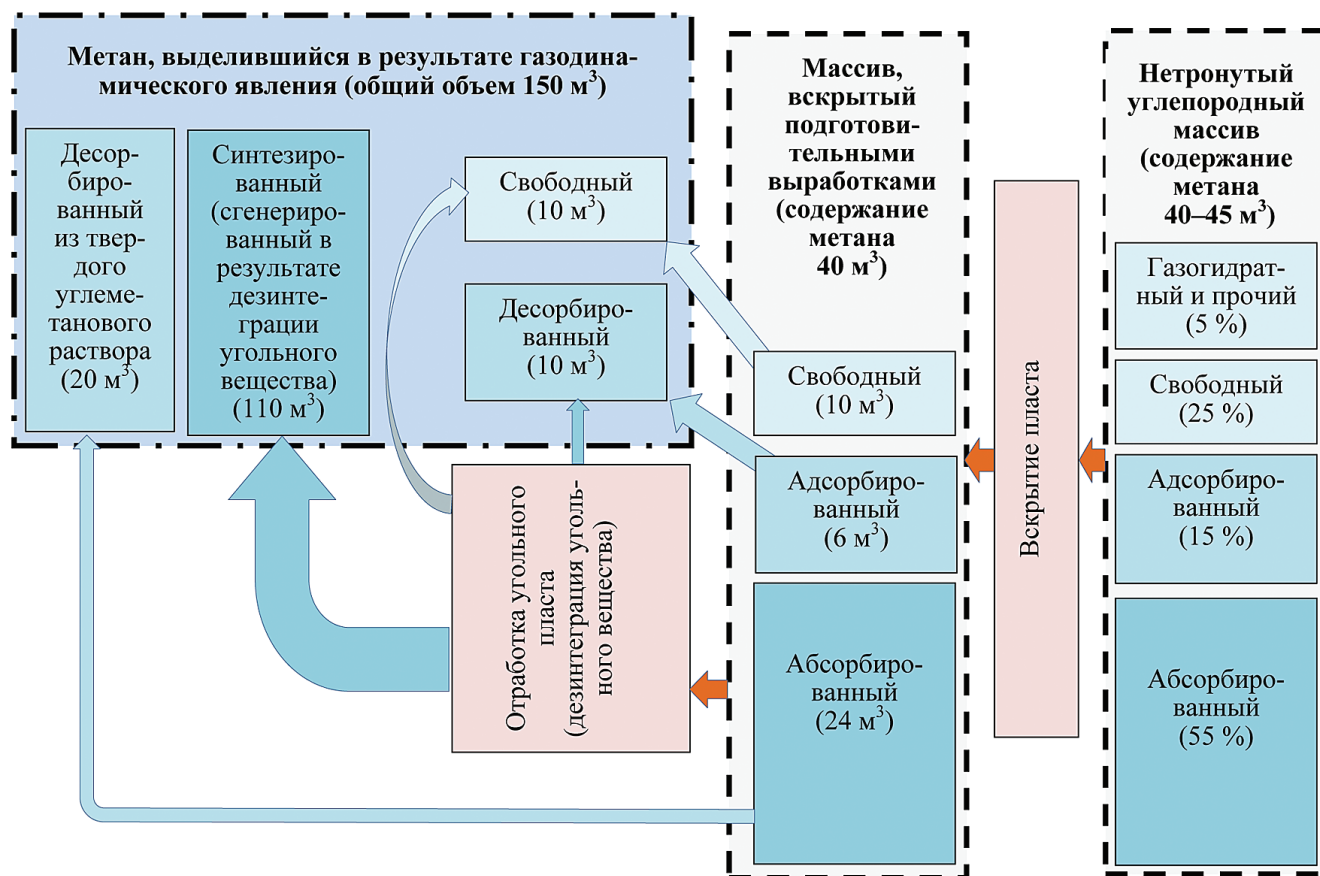


Рис. 3. Модель аномальных метанопроявлений при отработке угольного пласта (примерные объемы метана приведены на 1 т дезинтегрированного угля).

зовых компонентах его газоносности, составляет $110 \text{ м}^3/\text{т}$.

Приведенные расчеты выполнены в предположении, что каждый из процессов (накопления-высвобождения свободного метана, сорбции-десорбции, гидратации-дегидратации) происходит в максимально «благоприятных» термодинамических условиях со 100%-й вероятностью. В природе такого не бывает. Поэтому сопоставить расчетные значения с реальными сложно.

Статистический анализ газодинамических явлений, произошедших в шахтах основных угледобывающих стран, показал, что максимум кривой распределения «выброшенного» метана приходится на интервал $140\text{--}160 \text{ м}^3/\text{т}$, общее количество варьирует в диапазоне $100\text{--}600 \text{ м}^3$ на 1 т угля. Сравнив значение $600 \text{ м}^3/\text{т}$ (предполагая, что именно эта цифра соответствует наиболее благоприятным термодинамическим условиям со 100%-й вероятностью события) с данными расчета, видим их значительное несоответствие, позволяющее сделать вывод о существенных пробелах в классической трактовке природы образования и фазовых состояний метана в угольных пластах, а значит, причин и механизмов его выделения.

Исходя из этого, с учетом предложенной модели метаногенерации, а также представлений о механизмах десорбции, диффузии, дегидратации и выполненных расчетов, на рис. 3 приведена модель аномальных метанопроявлений в угольной шахте.

Принятое в модели количество газа $150 \text{ м}^3/\text{т}$ соответствует среднему объему метана, который выделяется в результате газодинамических явлений. Исходное содержание газа умышленно взято завышенным ($40\text{--}45 \text{ м}^3/\text{т}$) и соответствует наблюдавшимся значениям на сверхкатегорных по газу шахтах при вскрытии пластов, не сопровождавшемся газодинамическими явлениями.

Выводы. Объемы метана, выделяющиеся при внезапных выбросах в шахтах, не уклады-

ваются в рамки традиционных представлений о его фазовых компонентах, содержащихся в угольных пластах. Выполненные авторами атомарно-молекулярные исследования, в том числе физическое моделирование выброса, позволяют утверждать, что основной вклад в аномальные метанопроявления вносит метаногенерация, обусловленная механохимической реакцией синтеза метана при дезинтеграции и деструкции угольного вещества. Разработанная модель аномальных метанопроявлений направлена на усовершенствование теории газодинамических явлений, что позволит создать более эффективные и безопасные технологии добычи угля, извлечения и утилизации шахтного метана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фролков Г. Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г. Д. Фролков, А. Г. Фролков // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18–21.
2. К вопросу о механизме метанообразования в угольных пластах / С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, Н. А. Куцева [и др.] // Доповіді НАН України. – 2008. – № 11. – С. 73–79.
3. Лукинов В. В. Генерация метана углем под влиянием техногенных и природных тектонических процессов в горном массиве / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д. А. Суворов // Геотехническая механика. – 2010. – № 88. – С. 130–140.
4. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепрпетровск: Лира ЛТД, 2010. – 328 с.
5. Скипочка С. И. Механизмы генерации метана в угольных пластах / С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук // Уголь Украины. – 2013. – № 2. – С. 30–34.
6. Станюкович К. П. Неустановившиеся движения сплошной среды / К. П. Станюкович. – М.: Наука, 1971. – 856 с.
7. Скипочка С. И. Оценка вклада фазовых составляющих метана в газоносность угольных пластов / С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук // Геотехническая механика. – 2014. – № 120. – С. 18–28.
8. Алексеев А. Д. Фазовые состояния и распределение метана в ископаемых углях / А. Д. Алексеев, В. А. Васильковский // Геотехническая механика. – 2007. – № 73. – С. 11–22.