

Академик НАН Украины А. Ф. Булат, С. И. Скипочка,
Т. А. Паламарчук

Физико-химическая модель генерации метана угольным пластом

Наводяться результати термодинамічних та атомарно-молекулярних досліджень вугільної речовини вугілля різного ступеня метаморфізму. На базі одержаних результатів, аналізу та узагальнення різних фізичних і хімічних гіпотез утворення метану запропоновано фізико-хімічну модель генерації метану вугільним пластом у процесі його руйнації шляхом технологічного впливу.

Эффективное противостояние аномальным проявлениям метана в выработках угольных шахт предполагает знание природы и механизмов образования метана в пластах, фазовых состояний, а также спусковых механизмов его выделения. Традиционно образование метана в углях описывают тремя классическими моделями.

Согласно первой (геологической модели), образование угля и накопление метана происходило в течение сотен миллионов лет из растительных и органических остатков в сопровождении воды (растворов электролитов) при колебаниях давления и температуры. В процессе метаморфизма произошла литификация углей. Последние приобрели высокую пористость (от 10^{-10} до 10^{-4} м) и сорбционную способность удерживать энергетически молекулы воды и метана.

Вторая модель подразумевает глубинное образование газа с последующей его диффузией в сторону земной поверхности и сорбированием угольными пластами. В поддержку модели свидетельствуют закономерный рост содержания метана в пластах с увеличением глубины разработки и аномальная газоносность в зонах, приуроченных к тектоническим сбросам — проводникам глубинных газовых потоков. К спорным моментам модели относятся низкая проницаемость углей и вмещающих пород, которая с увеличением глубины практически стремится к нулю, что накладывает ограничения на процесс диффузии. Кроме того, модель не объясняет, почему у углей антрацитового ряда, несмотря на высокие сорбционные свойства, наблюдается отсутствие или очень низкое содержание метана.

Существует модель, в основе которой лежат вращение Земли вокруг собственной оси и Солнце, нагревающее ее газообразную и жидкую фазы, что провоцирует воздушные и морские течения, раскручивающие планету. Перемещаемая земная кора взаимодействует с нижележащими более стабильными, в смысле вращения, слоями. На контакте (граница Мохоровичича) в результате термохимических и атомных реакций происходит образование пород и минералов, откуда по разломам земной коры идет восходящий поток элементарных газов.

Третья модель подразумевает генерацию метана в угольном пласте под воздействием техногенных факторов. Под “метаногенерацией” понимают как вялотекущие химические реакции в процессе преобразования фитомассы в каменный уголь, так и быстросредействующие, происходящие в результате изменения термодинамических условий в присутствии различных катализаторов. Мы считаем, что термин “метаногенерация” уместно применять только

к процессам, время протекания которых не превышает периода технологического вмешательства в пласт, а все остальное отнести к геологическим моделям образования угольного метана. Преимущества третьей модели в том, что она поясняет не только закономерные процессы возрастания метаноносности с глубиной и в зонах тектонических нарушений, связывая их со скачком термодинамических параметров, но и аномальные газопроявления в виде внезапных выбросов метана.

Несмотря на то что упомянутые модели — феноменологические, все они имеют право на существование, поскольку, в большей или меньшей степени, участвуют в процессе метанообразования.

Мнения ученых заметно отличаются и в вопросах локализации, форм существования и количественных оценок фазовых составляющих метана в углях. Не получив ответа о причинах аномальных газопоявлений, большинство соглашается с тем, что от 70 до 85% метана, вероятно, содержится в межмолекулярном пространстве угольного вещества (УВ) в виде твердого углеметанового раствора. Однако превалирование такой формы метана вызывает ряд сомнений. Во-первых, известно, что основная доля метана выделяется в первые секунды газодинамического явления, что не согласуется с временными параметрами твердотельной диффузии ($k_{\text{тд}} = 10^{-9} \div 10^{-14} \text{ см}^2/\text{с}$). Во-вторых, если говорить о твердых растворах, то доля кристаллической фазы в углях на порядок меньше аморфной [1], поэтому трудно представить, чтобы 200–500 м³ метана содержалось в объеме угля, не превышающем 0,08 м³. В-третьих, возникает вопрос о первичности и вторичности явлений диффузии и микронно-дисперсного измельчения угольного вещества в процессе выброса. Если принять за основу модель твердого углеметанового раствора, то первичным должно быть микронно-дисперсное измельчение УВ, которое, в таком случае, объяснить практически невозможно, так как именно процессы образования и выделения метана провоцируют образование “бешеной муки”.

Оставшуюся часть метана в соотношении приблизительно 2 : 3 распределяют между свободным метаном и адсорбированным на поверхностях макропор, микротрещин и других дефектов. В ряде работ указывается также на минимальное (1–2%) присутствие в углях метана, химически сорбированного дефектами ароматических слоев кристаллитов, метана в виде твердого раствора внедрения внутри клатратоподобных структур и метана в газогидратном состоянии.

Касаясь внезапных выбросов в шахтах, отметим, что большинство не позволяют описать все известные случаи газодинамических явлений. Так феномены, не объясняемые базовой “энергетической теорией”, считающей причиной формирования газодинамического явления напряженное состояние массива и накопленную в нем потенциальную энергию, а причиной развязывания выброса — проявление горного давления с учетом газового фактора, подтолкнули к поиску инициирующих выбросы источников на атомарно-молекулярном уровне.

В частности, были обнаружены явления возникновения зарядов, электронной плазмы, химических реакций и механоэлектрические эффекты. Открыто свойство пород угольных формаций в процессе своего разрушения дополнительно десорбировать связанные молекулы метана, путем их активации эмитирующими заряженными частицами, генерируемыми вследствие разрыва двойных электрических слоев трехфазной среды уголь — вода — газ и деструкции молекулярных и кристаллических связей в пьезоактивных включениях [2]. Показано, что разрушение угля и породы вызывает эмиссию электронов, которые ускоряются полем, обусловленным разноименными зарядами, образовавшимися при деструкции молекулярных и кристаллических связей и разделением их на противоположных берегах

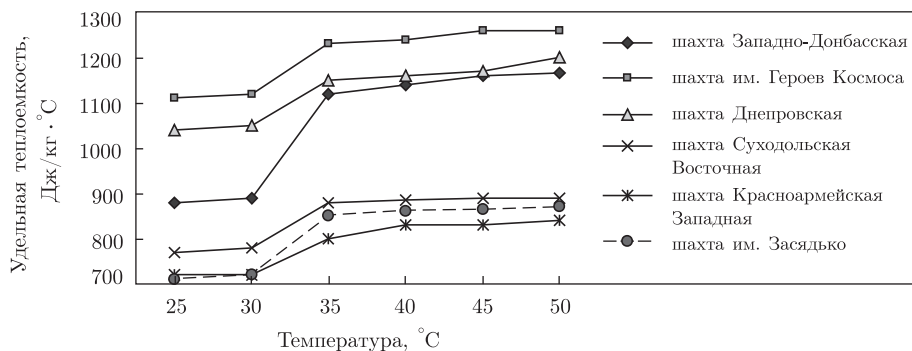


Рис. 1. Температурная зависимость удельной теплоемкости углей некоторых шахт

трещин. Энергия таких электронов достигает 10^{-14} – 10^{-16} Дж, что на два-четыре порядка выше энергии активации связанной молекулы метана ($2,4 \cdot 10^{-19}$ Дж). Ускоренные частицы освобождают молекулы метана и радикалы от межмолекулярных связей, переводя их в свободное состояние. Расчеты показывают, что при времени развязывания выброса, равном 10 с, в 1 м^3 угля может быть активировано до $4 \cdot 10^{27}$ молекул метана ($\sim 150 \text{ м}^3$).

Однако данное количество метана может выделиться только в том случае, если уголь способен адсорбировать такие объемы газа. Сопоставим объемы выделяющегося метана и предельные сорбционные возможности угля.

При средней плотности $1,2 \text{ г/см}^3$ (90% углерода) в 1 м^3 угля содержится до $1,1 \cdot 10^9 \text{ м}^2$ адсорбирующих поверхностей. Предположив, что внутренние поверхности в угле состоят из слоев минимально возможной толщины, получим $4 \cdot 10^9 \text{ м}^2$ моноатомных поверхностей. Сопоставив эти значения, приходим к фантастическому выводу, что все моноатомные поверхности в углях на 40% покрыты метаном. Кроме того, максимально насыщенной адсорбированным газом может быть структура в виде слоеного “пирога”, состоящего из чередующихся углеродных моноатомных слоев и мономолекулярных пластов метана. Расчеты такой идеализированной модели показывают, что в предельно упакованном 1 м^3 чистого угля может содержаться не более 89 м^3 метана, а в газогидратном состоянии (при нормальных условиях) — не более $5,3 \text{ м}^3$. Таким образом, несмотря на существенный вклад этих процессов в выделение метана из угольных пластов, его количество при выбросах не может быть объяснено процессами десорбции и дегазации гидратов.

В последние годы появились работы с иными взглядами на происхождение угольного метана и формирование метанугольных месторождений [3–5], в которых как внезапные, так и обычные метановыделения объясняются единой механохимической природой, связанной с генерацией метана в области разгрузки угольного пласта, а не обусловлены истечением “готового” газа, накопленного в сорбционном объеме органической массы угля в течение геологической истории пласта. На базе результатов наших экспериментальных исследований, анализа и обобщения других, ранее выдвигавшихся гипотез, в основе которых лежат физические и химические процессы, происходящие на атомарно-молекулярном уровне, предлагается следующая физико-химическая модель генерации метана при технологическом воздействии на угольный пласт.

Прежде всего, развивая гипотезу Р.Л. Мюллера, приведем результаты измерений теплоемкости углей разной стадии метаморфизма в диапазоне температур, характерных для условий естественного залегания шахтопластов (рис. 1). Из графиков следует, что интер-

вал температур от 30 до 35 °С является критическим для удельной теплоемкости углей и весьма существенным для протекания химических процессов, поскольку при температуре ниже 30 °С не все степени свободы термического колебательного движения осуществляются атомами углерода и соответствующими радикалам. В этом случае заторможены валентные колебательные движения, которые требуют возбуждения как колебательного движения ядер, так и обобщенной электрической оболочки. Кроме того, для течения химического процесса в твердом теле требуется не только изменение положения атомов и радикалов, но и переключения или разрывы связей, для чего надо сконцентрировать на связях термическую энергию.

Известно, что механизмы образования метана в угольных пластах и внезапного выброса тесно связаны. Поскольку наибольшие деструкции угольного вещества происходят при газодинамических явлениях, целесообразно именно зону внезапного выброса угля рассматривать как “котел” генерации метана. Уже внешние признаки, проявляющиеся в том, что монолитный уголь после выброса распыляется на микронно-дисперсные частицы, свидетельствуют в пользу участия в процессе валентных химических сил связи. Дополнительным подтверждением может быть время протекания выброса (10–20 с), характерное именно для индукционного периода разрыва и перестройки химических связей.

С ростом давления и температуры УВ, представленное, в основном, тремя химическими элементами (С, Н, О), изменяет структуру, текстуру и вещественный состав. В процессе метаморфизации содержание углерода возрастает с 48 до 96%, содержание кислорода уменьшается с 48 до 0%, а водорода изменяется в пределах 6,5–1,5%. Очевидно, что наиболее изменяющимся компонентом системы является водород. Известно, что на молекулярном уровне УВ состоит из двух взаимно связанных частей: ядер (кристаллитов) и боковой бахромы (кислородсодержащих групп). Кристаллиты обладают структурой графита, придавая жесткость и скрепляя всю систему, а боковая бахрома, характерная для алифатических групп, соединяет между собой упорядоченную часть УВ и играет роль перемычек, связывающих первичные элементы между собой. Слои и кристаллиты связаны между собой водородными связями, силами Ван дер Ваальса и, иногда, структурными (ковалентными) мостиками. В угле имеется много сотовидных узлов, содержащих только атомы углерода, каждый из которых связан с тремя соседними атомами углерода. Такие графитоподобные зерна между собой связаны ковалентными и электронными связями. Среди графитоподобных узлов можно отметить CH_2 , CH , H — радикалы, связанные с углеродом. CH_2 и CH связывают соседние графитовые узлы. Эти углеводородистые группы и представляют собой бахрому, при расходе которой образуются радикалы CH_2 , CH , H , дающие метан. Переход происходит от нитчатых структур к бахроме и зернам графита в процессе залегания растительных остатков в недрах Земли. При этом процесс является твердофазной гомогенной реакцией.

Для выяснения сути химических процессов, протекающих при газодинамическом явлении, методом ЯМР было определено соотношение ароматической и алифатической составляющих углей от степени их выбросоопасности [5]. В качестве критерия выбросоопасности использованы близость к малоамплитудному тектоническому нарушению и степень метаморфизма угля (рис. 2). Выявленные зависимости обусловлены изменением абсолютного количества ароматических и алифатических групп как в результате механохимических реакций, так и на стадии метаморфизма угольного пласта. Увеличение содержания в углях алифатических групп, безусловно, свидетельствует в пользу возрастания выбросоопасности пласта. Развитие самого же процесса будет обусловлено двумя факторами: его термодина-

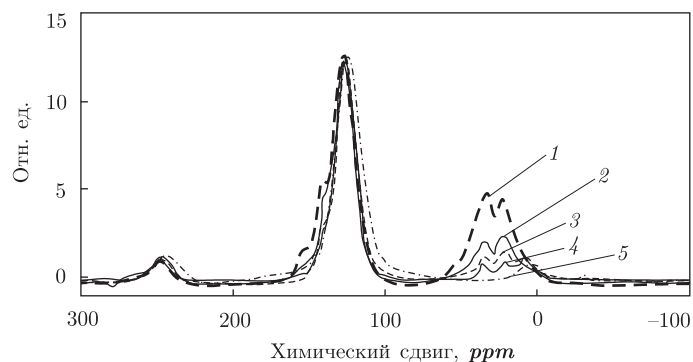


Рис. 2. ЯМР-спектры ^{13}C углей разной степени метаморфизма (марки углей: 1 — КЖ; 2 — К; 3 — Т; 4 — ПА; 5 — А)

мической оправданностью и скоростью протекания. Причем чем гуще бахрома, тем она менее устойчива. По мере возрастания графитоустойчивости происходит распад бахромы, причем тем интенсивнее, чем более сконцентрированы водородистые участки.

В результате расхода углеводородистой бахромы образуется газообразный молекулярный метан, при этом энтропия быстро возрастает, а свободная энергия уменьшается. Процесс протекает спонтанно, естественным путем при условии, что температура выше $30\text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис. 1). Чем глубже залегает пласт и активнее процессы адсорбции кислорода углем, тем выше температура и быстрее идут процессы наращивания и расхода бахромы. Это сопровождается существенным увеличением количества метана и быстрым увеличением давления, вследствие ухудшений условий его отвода. Кроме того, при затрудненном процессе фильтрации сорбция сгенерированного метана приводит к дополнительному повышению температуры пласта. Например, неоднократно в призабойной части пластов было установлено, что образование техногенного очага газодинамической опасности характеризуется повышенными значениями температуры и напряжений в области генерирования дополнительного количества метана углем при механохимических процессах.

Таким образом, на больших глубинах накапливается бахрома, склонная при разгрузке части массива к спонтанной химической генерации метана путем высвобождения активного избыточного водорода и его соединения с атомами углерода. С возникновением участка разгруженного горного массива в угле начинает развиваться другой параллельный процесс. Сначала высокое газовое давление за счет накопленной потенциальной энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата разрывает межатомные связи в наиболее слабом звене структуры УВ. Образуется микротрещина, прорастание которой сопровождается, как отмечалось выше, механоэлектрическими явлениями, эмиссией электронов с энергией выше энергии активации, дальнейшей генерацией метана и его дополнительной десорбцией, ростом давления и т. д. Процесс приобретает характер фрактального. На стадии деформирования пласта в нем формируется иерархическая система трещин, сростающихся в поверхности разрывов. При определенных геомеханических условиях возможна ситуация, когда трещинообразование будет развиваться в режиме “самоподдержания”, т. е. расти только за счет метана, переходящего из связанного состояния в свободное. Главными условиями для этого являются достаточная разгрузка пласта, высокая метаноносность угля и низкое значение удельной энергии образования свободной поверхности. Функциональная схема метановыделения при техногенном вмешательстве в угольный пласт приведена на рис. 3.

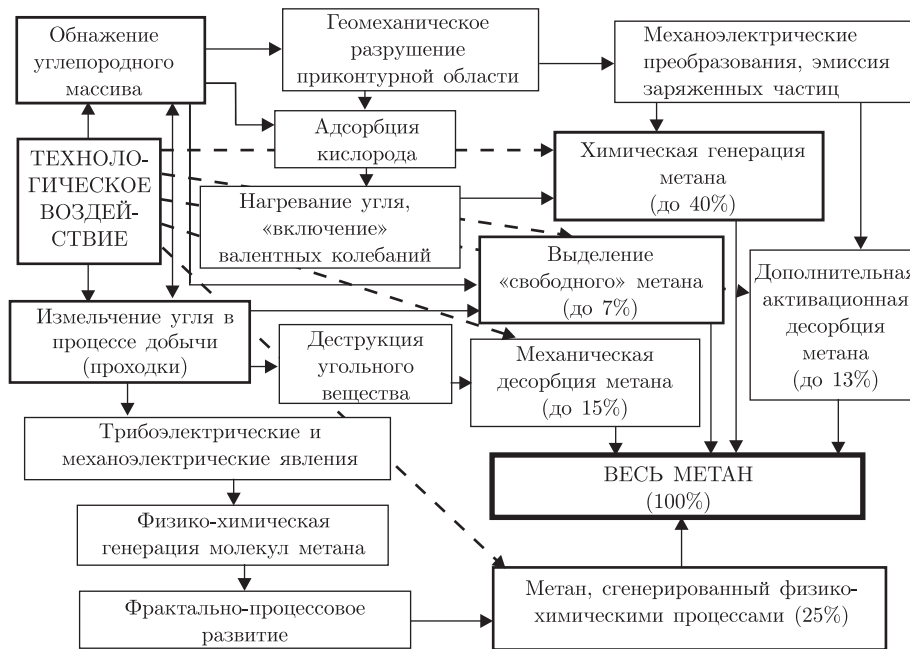


Рис. 3. Функциональная схема метановыделения

Выполним приближенную оценку количества метана, который может при этом выделяться за один год из пластов угля, например, Украинского Донбасса. Примем объем годовой добычи 65 млн т. Для эмпирической формулы угля $C_{58}H_{40}O_6N$ уравнение генерации метана следующее: $C_{58}H_{40}O_6N \rightarrow C_{56}H_{32}O_6N + 2CH_4$. В его левой части содержится 4,8% водорода по массе, а в правой — 3,9%. Из 1 т угля, таким образом, выделяется 53 м^3 метана, а за 1 год Украинский “угольный котел” может сгенерировать 3,5 млрд м^3 метана, израсходовав только четвертую часть водородистой бахромы. То есть достаточно 0,9% неустойчивого водорода в бахроме угля, чтобы реакция в угле при энергии активации 35 ккал дала достаточно мощное выделение метана из недр. Что касается скорости протекания процесса, она будет зависеть от общего числа атомов углерода в бахроме, способной порождать метан. Существенной является и температура пласта на соответствующей глубине. Опускаясь на более глубокий горизонт, имеющий более высокую температуру, мы, таким образом, увеличиваем мощность “котла” химического метанообразования.

1. Булат А. Ф., Скипочка С. И., Куцева Н. А. О некоторых особенностях атомной структуры ископаемых углей // Геотехническая механика. – 2006. – № 61. – С. 3–11.
2. Булат А. Ф., Скипочка С. И., Усаченко Б. М. Механоэлектрические эффекты пород угольных формаций и их роль в механизме газодинамических явлений // Доп. НАН України. – 1998. – № 1. – С. 153–158.
3. Одинцов В. Н. Моделирование выделения метана из природного угля // Физико-техн. пробл. разработки полезн. ископаемых. – 2005. – № 5. – С. 18–27.
4. Скипочка С. И., Паламарчук Т. А., Куцева Н. А. и др. К вопросу о механизме метанообразования в угольных пластах // Доп. НАН України. – 2008. – № 11. – С. 73–79.
5. Фролков Г. Д., Фролков А. Г. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18–21.

Институт геотехнической механики
им. Н. С. Полякова НАН Украины, Днепропетровск

Поступило в редакцию 25.02.2009

Academician of the NAS of Ukraine **A. F. Bulat, S. I. Skipochka,**
T. A. Palamarchuk

A physico-chemical model of the methane generation by a coal layer

The results of thermodynamical and atomic-molecular researches of coal matter of coals at different degrees of metamorphism are given. On the basis of the analysis and generalization of different physical and chemical hypotheses on the formation of methane, a physico-chemical model of the methane generation by a coal layer in the process of its destruction by a technological influence is offered.