

УДК [622.411.332:533.17]:622.272.63

Скипочка С. И., д-р техн. наук, профессор
Паламарчук Т. А., д-р техн. наук, вед. науч. сотр.
(ИГТМ НАН Украины)

ОЦЕНКА ВКЛАДА ФАЗОВЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ МЕТАНА В ГАЗОНОСНОСТЬ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ

Скіпочка С. І., д-р техн. наук, професор
Паламарчук Т. А., д-р техн. наук, пров. наук. співр.
(ІГТМ НАН України)

ОЦІНКА ВНЕСКУ ФАЗОВИХ СКЛАДОВИХ МЕТАНУ В ГАЗОНОСНІСТЬ ВУГІЛЬНИХ ПЛАСТІВ

Skipochka S. I., D.Sc. (Tech.), Professor
Palamarchuk T. A., D.Sc. (Tech.), Principal Researcher
(IGTM NAS of Ukraine)

INTERDEPENDENCE BETWEEN METHANE PHASE STATES AND GAS-CONTENT IN THE COAL STRATA

Аннотация. Предмет исследований – фазовые состояния метана в угольных пластах. Цель – оценить вклад фазовых составляющих метана в газоносность угольных пластов. Метод исследований – аналитический с использованием основных положений термодинамики. Предложены расчетные формулы и выполнена оценка максимально возможных объемов метана, которые могут находиться в угольном пласте, не вскрытом горными работами. Расчеты выполнены для четырех фазовых состояний метана, принятых в классических представлениях о метаноносности пластов: свободного, адсорбированного, абсорбированного в виде твердого углеметанового раствора и гидратного. Получены значения концентраций молекул метана в твердом растворе и свободном состоянии, а также уравнение для оценки плотности адсорбированного метана. Определено парциальное давление молекул метана в твердом растворе. Показано, что количество метана в твердом растворе значительно меньше, чем в свободном и адсорбированном состояниях. Содержание гидратной компоненты в реальных условиях не превышает 2-3 % от общего объема метана. По результатам сравнения расчетных значений с данными измерений при газодинамических явлениях, сделан вывод, что классические представления лишь частично объясняют аномальные метанопроявления, а причину следует искать на атомарно-молекулярном уровне организации угольного вещества.

Ключевые слова: угольные пласты, газоносность, фазовые составляющие метана.

Несмотря на особую актуальность проблемы предотвращения аномальных (на порядок и больше превышающих естественную газоносность пластов) метанопроявлений в угольных шахтах, наблюдаемых, как правило, при газодинамическом явлении (ГДЯ), горная наука до сих пор не дала однозначных ответов на вопросы о природе образования и фазовых состояниях метана в угольных пластах, причинах и механизмах его выделений. Касающиеся данного вопроса основные положения и трактовки остаются лишь гипотезами, а теории носят феноменологический характер.

Несмотря на значительный объем новых знаний о структуре и особенностях поведения угольного вещества (УВ), по-прежнему в классической горной науке механизм зарождения, развязывания и протекания ГДЯ описывается «энергетической теорией», которая источником считает напряженное состояние массива горных пород и накопленную в нем потенциальную энергию, а причиной развязывания выброса – проявление горного давления с учетом газового фактора. Особенно консервативна трактовка вопроса о фазовых состояниях метана в угольных пластах. Например, в последние два десятилетия, не найдя объяснения аномальным газопроявлениям, многие исследователи соглашались с тем, что 70-80 % метана, вероятно, содержится в межмолекулярном пространстве УВ в виде твердого углеметанового раствора. В некоторых работах такую форму существования метана называют абсорбцией [1, 2], что, с учетом существенного превалирования аморфной фазы в УВ, более правильно, поскольку не выходит за границы общепринятых представлений о твердых растворах, как о фазах переменного состава, в которых атомы различных элементов смешаны в известных пределах или неограниченно в общей кристаллической решётке. Оставшиеся 20-30 % в разных пропорциях распределяют между свободными, адсорбированными на поверхностях и гидратными компонентами газа.

Однако в последнее время ряд ученых все больше склоняются к тому, что метан в значительной мере образуется в угольном пласте путем физико-химических реакций углерода с водородом под влиянием перераспределения напряженного состояния, которое вызывает деструкцию угля. Как аргументы приводят различного рода расчеты и факты из практики горного дела [3-6].

Чтобы разобраться, насколько оправданы сомнения в правильности «классического» подхода к данной проблеме, выполним оценку максимально возможной газоносности, исходя из традиционных представлений о фазовых состояниях метана в угольном пласте.

1. Оценка объемов свободного метана ($Q^{св}$).

Приближенную оценку можно выполнить, исходя из чисто физических принципов, основываясь на известном законе Клапейрона–Менделеева:

$$PV = \frac{m}{M}RT, \quad (1)$$

где P – давление; V – объем; m – масса метана; M – молярная масса метана; R – газовая постоянная; T – температура.

Предполагая, что процесс изотермический ($m/M = const$, следовательно $P_1V_1 = P_2V_2$), для условий максимально возможного давления на глубине 1000 м, равного геостатическому (~25 МПа), пористости угля – 15 %, атмосферного давления – 0,1 МПа и плотности угля – 1200 кг/м³, получим: $Q^{св} = 31$ м³/т.

С учетом уменьшения температуры метана примерно от 40 до 25 °С при его выходе из пласта в выработку, исходя из системы уравнений (1) для изобарного процесса, получим поправочный коэффициент $T_1 / T_2 = 1,05$.

Таким образом, максимально возможный объем свободного метана составляет 30 м³/т. Отметим, что данное значение существенно завышено, поскольку,

например, реальная величина внутрипластового давления, полученная экспериментально в Донбассе на глубинах 1000 м и более, не превышает 10 МПа, а это значит, что объем свободного метана будет в 2,5 раза меньше.

2. Оценка количества адсорбированной компоненты метана (Q^{adc}).

Рассмотрим функцию распределения пор в угле, предположив что все они имеют форму сфер. Исходя из термодинамических соображений, можно утверждать, что полученные формулы будут справедливы и для реального случая. Причем, функция распределения, полученная для отдельного случая, сохраняет свой вид для всех углей с такими же особенностями строения. Из требования равновесности состояния (равенства химического потенциала, температуры и давления) вытекает, что функция распределения пор должна иметь вид:

$$f(r) = Ae^{-ar^2} \cdot r^2, \quad (2)$$

где A – нормировочный множитель, равный объему порового пространства в 1 м³ угля; a – коэффициент, значение которого можно определить из графика, приведенного в работе [8]; r – радиус пор.

Из функции распределения, определим объем пор с радиусами от r_1 до r_2 :

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi N A \int_{r_1}^{r_2} e^{-ar^2} r^5 dr, \quad (3)$$

где N – общее число пор.

После несложных преобразований, получим значение среднего радиуса пор:

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} A e^{-ar^2} r^6 dr. \quad (4)$$

Радиус поры, на которую приходится максимальный объем газа, равен:

$$r_m = \sqrt{\frac{5}{2a}} \quad (\text{либо } r_m = \frac{b\chi T}{\eta g}), \quad (5)$$

где b – безразмерный коэффициент; χ – теплопроводность среды; T – температура среды; η – вязкость среды; g – ускорение свободного падения.

Зная объем и средний радиус пор, можно определить число пор, а, следовательно, и количество метана. Выполним оценку концентрации адсорбированных молекул метана в зависимости от концентрации свободных молекул в поре.

Уголь находится в равновесном состоянии, т. е. химические потенциалы всех молекул и температура одинаковы. Рассмотрим химический потенциал моля молекул метана в поре. Термодинамический потенциал Гиббса моля свободных молекул метана Φ_m равен:

$$\Phi_m = U_m - TS_m + PV_m, \quad (6)$$

где U_m – внутренняя энергия моля метан; S_m , V_m – энтропия и объем моля газа.

Подставив $U = \frac{i}{2}RT$ и $S_m = \frac{i+2}{2}R \ln T - RT \ln P$, где i – число степеней свободы молекулы метана ($i = 6$); R – газовая постоянная, получим:

$$\Phi_m = \frac{i}{2}RT - \frac{i+2}{2}RT \ln T + RT \ln P + PV_m. \quad (7)$$

Химический потенциал молекул в этом случае равен:

$$\mu_2 = \frac{\Phi_m}{N_A} = \frac{i}{2}kT - \frac{i+2}{2}kT \ln T + kT \ln P + \frac{PV_m}{N_A}, \quad (8)$$

где μ_2 – химический потенциал молекул в поре; k – постоянная Больцмана.

Адсорбированные молекулы метана на поверхности угля образуют слой, концентрация которых убывает с расстоянием от поверхности. Термодинамический потенциал моля адсорбированных молекул равен:

$$\Phi_{m_{ad}} = C_v T - TS'_m + PV'_m, \quad (9)$$

где C_v – молярная теплоемкость адсорбированных молекул; S'_m – энтропия моля адсорбированных молекул; V'_m – молярный объем адсорбированных молекул.

Учитывая, что на каждую степень свободы молекулы приходится энергия $kT/2$, положим, что $C_v \approx 3R$. Термодинамический потенциал моля адсорбированных молекул можно записать в виде:

$$\Phi'_m = 3RT - 4RT \ln T + PV'_m + E_{ad}, \quad (10)$$

где E_{ad} – энергия десорбции адсорбированных молекул.

Химический потенциал адсорбированных молекул равен:

$$\mu_{ad} = 3kT - 4kT \ln T + \frac{PV'_m}{N_A} + \frac{E_{ad}}{N_A}. \quad (11)$$

Приравнявая химические потенциалы для свободных и адсорбированных молекул метана, получим:

$$V'_m = V_m(1 + \ln P) - \frac{E_{ad}}{P} = \frac{RT(1 + \ln P) - E_{ad}}{P}. \quad (12)$$

С учетом, что $V'_m = \frac{M}{\rho_m} = \frac{M}{m_0 n_{ad}} = \frac{N_A}{n_{ad}}$, где ρ_m – плотность адсорбированного

метана; m_0 – масса молекулы метана; n_{ad} – концентрация адсорбированного метана, получим формулу для определения количества адсорбированных молекул метана:

$$n_{ad} = \frac{PN_A}{RT(1 + \ln P) - E_{ad}}, \quad (13)$$

которая позволяет вычислить плотность молекул ($\rho_{ad} = n_{ad} M / N_A$) и объем адсорбированного газа в целом.

Подставив в данную формулу принятые ранее значения, при энергии активации $2,4 \cdot 10^{-19}$ Дж [6], получим (в зависимости от принятой площади адсорбирующей поверхности), что $Q^{adc} \approx 18-50$ м³/т. Следует отметить, что такой расчет весьма приблизителен, поскольку отсутствует информация о главном параметре – суммарной активной поверхности порового пространства, способного разместить и удерживать силами Ван-дер-Ваальса молекулы метана.

Более достоверно количество сорбированного метана на поверхностях угля можно найти, сравнивая количество газа, выделяющееся из контейнера с углем после его насыщения метаном и гелием [7]. В основе такой методики лежит предположение о том, что гелий, в отличие от метана, не взаимодействует с углем и не адсорбируется на его поверхностях. Исследования, проводимые методом десорбции метана в сосуд известного объема (объемный метод), включают три этапа: насыщение угля метаном, сжатым до нескольких десятков атмосфер, предварительный сброс сжатого газа из контейнера с углем после его насыщения и сбор метана, выделяемого углем в накопительный сосуд. Оценка величины Q^{adc} должна производиться в ходе выполнения второй, указанной выше, операции – сброса сжатого метана или гелия из свободного объема контейнера. Результаты таких экспериментов, полученные, например, в работе [7], дают значения Q^{adc} не более 10 м³/т.

Еще одна компонента адсорбированного метана – метан в микроблоках $Q^{adc}_{мб}$. Для его определения также можно использовать объемный метод, что было подтверждено анализом проницаемости угля [7], в результате которого обнаружено, что при сбросе сжатого метана из свободного объема камеры насыщения время изменения давления газа в открытых порах от максимального (давление насыщения) до минимального (при десорбции) не превышает 5 секунд и зависит, практически, от скорости открывания газового вентиля.

Выполненные расчеты для условий: уголь шахты им. А. Ф. Засядько (пласт l_1); давление насыщения метаном – 3 МПа; объем накопительного сосуда $V_{нс} = 12,17 \cdot 10^{-4}$ м³; давление в сосуде $P_{нс} = 19$ кПа, показали, что полное количество метана в 20 граммах угля после насыщения его метаном ($Q^{adc} + Q^{abc}_{мб}$) составляет 295 см³, что соответствует газоносности 16,5 м³/т.

Таким образом, количество адсорбированного метана в углях сравнимо его объемами в свободном состоянии, а если и превышает, то не более чем в 1,5-2 раза.

3. Оценка газогидратной компоненты метана в угольном пласте (Q^{22}).

Известно, что с увеличением размеров молекул газа или жидкости, образующей газы гидраты, температура диссоциации газовых гидратов при одном и том же давлении повышается. Так, при нормальном атмосферном давлении, равном 101,3 кПа для гидрата CH_4 эта температура составляет 194,4 К. Оценим в первом приближении, на какой глубине залегания пласта может начаться процесс диссоциации газового гидрата, в состав которого входит CH_4 , если средняя плотность горных пород составляет $2,3 \cdot 10^3$ кг/м³, а температура

298 К. Воспользуемся тем, что $PV/T = \text{const}$. Считая объем постоянным, составим уравнение: $P_1/T_1 = P_2/T_2$. Отсюда искомое давление $P_2 = 155,3$ кПа.

Считая давление в углепородном массиве гидростатическим, можем записать его в виде $P_2 = \gamma H = 155,3$ кПа. Получим, что $H \approx 7$ м.

Оценим количество метана, которое может выделиться из 1 м^3 угля, влажность которого составляет 2 % ($V = 0,02 \text{ м}^3$). Из соображений физики ГДЯ величина влажности в 2 % является критической, поскольку, как известно, при большем значении уголь становится невыбросоопасным. Определим количество молекул воды в объеме по формуле:

$$N_B = \frac{\rho_v \cdot V}{\mu} N_A, \quad (14)$$

где ρ_v – плотность воды; μ – молярная масса воды.

Подставив числовые значения, получим: $N_B = 7,36 \cdot 10^{26}$.

Так как на одну молекулу метана в газовых гидратах приходится 5,76 молекул воды, то количество молекул метана N_M будет равно: $N_M = N_B / 5,76 = 1,3 \cdot 10^{26}$. Если в объеме V газа содержится его масса, равная M , уравнение состояния газа принимает форму уравнения Менделеева-Клапейрона в следующем виде:

$$PV = \frac{N_B}{N_A} RT \quad (N_B = \nu N_A), \quad (15)$$

где ν – количество молей.

Решив уравнение, получим, что максимальный объем выделяющейся из угольного пласта газогидратной компоненты метана (при температуре 298 К) составит $Q^{22} = 5,3 \text{ м}^3/\text{т}$.

Т. е., если газогидратная составляющая метана и присутствует в углепородном массиве, ее количество незначительно и в реальных условиях внезапного выброса вряд ли может превышать 1-2 % от общего количества выделившегося метана.

Касаясь содержания гидрата метана в угольном веществе, согласимся с мнением ряда исследователей, что гидрат метана – это клатратное образование. Тогда 17 молекул воды будут связывать одну молекулу метана силами Ван-дер-Ваальса так, что один объем воды может связать 90 объемов метана при атмосферном давлении, что эквивалентно сжатию газообразного метана до давления более 30 МПа.

При влажности угольного вещества 10 % объем гидратного метана в 1 м^3 угольного вещества составит от 5,5 до 8 м^3 газообразного метана или на 1 т – 4,5-6,6 м^3 , что практически совпадает с приведенным выше значением.

4. Оценка содержания абсорбированного метана в твердых углеметановых растворах (Q^{mp}).

При оценке содержания метана в углях в виде твердых углеметановых растворов примем, что давление в угольном пласте $P_n = 20$ МПа, температура $T = 300$ К. Уголь и метан вдали от выработки находятся в равновесном состоянии.

Из этого вытекает, что средняя кинетическая энергия всех молекул метана в угле равна $\varepsilon \approx 3kT$. При этом молекулы метана в твердом растворе, микропорах и адсорбционном слое находятся в потенциальной яме, глубина которой для молекул в твердом растворе для различных марок угля равна $\psi = 8 \div 35$ кДж/моль или для одной молекулы – $\varepsilon_d = (1,33 \div 5,81) \cdot 10^{-20}$ Дж [7].

Максимальную глубину потенциальной ямы для молекул адсорбционного слоя можно оценить, если учесть, что при температуре 150–200 °С сорбция метана прекращается [6]. Этой температуре соответствует энергия молекул метана $\varepsilon_{ad} = (1,75 \div 1,95) \cdot 10^{-20}$ Дж. Следует отметить, что в физике часто полагают $\varepsilon_{ad} \approx \varepsilon_d/2$, т. е. присутствует некоторое несоответствие значений ε_d и ε_{ad} .

В рассматриваемом случае система “уголь–метан” будет находиться в равновесном состоянии при равенстве химических потенциалов молекул метана.

Термодинамический потенциал Гиббса Φ равен [10]:

$$\Phi_m = U_m - TS_m + PV_m, \quad (16)$$

где Φ_m – термодинамический потенциал моля метана; U_m – внутренняя энергия моля метана; V_m – объем моля метана.

Термодинамический потенциал для моля свободного метана равен:

$$\Phi_s = \frac{i}{2}RT - TC_p \ln T + RT \ln P_s + P_s V_m, \quad (17)$$

где $i = 6$ – число степеней свободы молекул метана; C_p – молярная теплоемкость метана при постоянном давлении; P_s – давление свободного метана.

Потенциал моля метана в твердом растворе будет:

$$\Phi_p = \frac{i}{2}RT - TC_p \ln T + RT \ln P_p + P_p V_m - \varepsilon_p N_A, \quad (18)$$

где P_p – парциальное давление метана в растворе; ε_p – энергия связи молекул в твердом растворе (энергия объемной десорбции для молекулы).

Усредненные химические потенциалы молекул в твердом растворе и свободном состоянии определяются выражениями:

$$\mu_p = \Phi_p / N_A; \quad \mu_s = \Phi_s / N_A. \quad (19)$$

Если учесть, что $P_m = RT$ и $P \approx nkT$, где n – концентрация молекул метана, то, приравняв химические потенциалы (т. к. система находится в равновесии), получим соотношение молекул в твердом растворе и свободном состоянии:

$$n_p = n_s e^{-\frac{\varepsilon_p}{kT}}. \quad (20)$$

Из этого следует:

$$\rho_p = \rho_s e^{\frac{\varepsilon_p}{kT}} = \rho_s e^{\frac{\psi_p}{RT}}, \quad (21)$$

где ρ_p , ρ_s – соответственно плотности метана в растворе и в поре (трещине); ψ_p – энергия десорбции моля метана в растворе.

Так как уголь имеет ярко выраженную слоистую структуру, то при известных значениях энергии связи в каждой точке слоя можно определить распределение абсорбированных молекул в каждом слое. Очевидно, что формулы (20), (21) справедливы лишь для нетронутого массива.

Если в 1 м³ угля при давлении 0,1 МПа растворить 1 м³ метана, концентрация его молекул (при $T = 300$ К) составит $n_p = 2,41 \cdot 10^{25}$ м⁻³. Среднее расстояние между молекулами метана, в этом случае, составит $r_{cp} = n_p^{-3} = 3,48$ нм. С учетом объема пор и трещин расстояние будет еще меньше. Так при парциальном давлении метана в растворе $P = 1$ МПа расстояние между молекулами будет равно 1,61 нм. При таком расстоянии между молекулами метана прочностные свойства угля должны быть низкими.

Парциальное давление молекул метана в твердом растворе можно рассчитать по формуле:

$$P_p = P_{ce} e^{-\frac{\psi}{RT}}, \quad (22)$$

где P_p – парциальное давление метана в твердом растворе; P_{ce} – давление метана в поре.

Так, положив $P_{ce} = 20$ МПа, $T = 300$ К и $\psi = 15$ кДж/моль, получим $P_p = 48,75$ кПа. Для таких параметров расчетное значение компоненты метана в твердом растворе составляет $Q^{mp} \approx 2,5$ м³/т.

Таким образом, можно сделать вывод, что количество метана в твердом растворе существенно меньше, чем свободного и адсорбированного.

Выполним количественную оценку объемов метана, который может выделиться из твердого углеметанового раствора, исходя из химизма процесса.

Из эмпирической химической формулы угля распад углеметанового раствора можно записать как: $C_{58}H_{40}O_6N \rightarrow C_{56}H_{32}O_6N + 2CH_4$.

Приняв следующие значения: $M(\text{угля}) = 846$, $M(CH_4) = 32$, определим, что в 1 т угля содержится 37,8 кг метана. Воспользовавшись уравнением Клапейрона, получим: $Q^{mp} = 58,5$ м³/т.

Заключение и выводы.

Округлив и просуммировав полученные значения, можно сделать вывод, что максимально возможный объем метана, который может находиться в угольном пласте и выделиться из него в результате ГДЯ, исходя из традиционных представлений о фазовых компонентах его газоносности, составляет 110 м³ на тонну угля.

Приведенные выше расчеты выполнены в предположении, что каждый из процессов (накопления и высвобождения свободного метана, сорбции-десорбции, гидратации-дегидратации) происходят в максимально «благоприят-

ных» термодинамических условиях со 100 %-й вероятностью. В природе, безусловно, такого не бывает. Поэтому сопоставить эти цифры с реальными можно одним из следующих способов:

- определив вероятность каждого события или всего процесса в целом с последующей корректировкой полученных расчетных значений;

- используя в расчетах реальные значения параметров среды, характеристик УВ и т. д.

- предположив, учитывая сложность оценки вероятности событий, что максимальное количество метана, зафиксированное в результате ГДЯ, относится к суперпозиции процессов, каждый из которых произошел в наиболее «благоприятных» термодинамических условиях со 100 %-й вероятностью.

Первый способ, как и в «классическом» варианте, будет, в основном, опираться на гипотезы, второй – нереален в связи с отсутствием большинства достоверных значений параметров среды и характеристик УВ. Третий – хотя и не лишен недостатков, но для оценочных сравнений наиболее оптимален.

Статистический анализ ГДЯ, произошедших в шахтах основных угледобывающих государств, показал, что максимум кривой распределения приходится на интервал 140-160 м³/т. При этом общее количество выброшенного метана варьирует в диапазоне 100-600 м³ на тонну угля.

Сравнивая значение 600 м³/т (в предположении, 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 выделений.

Анализируя полученные результаты, а также различные концепции природы ГДЯ, образования и фазовых состояний метана в угольных пластах, можно сделать вывод, что более точное и полное представление о процессах, которые имеют место в системе «уголь-метан», можно получить лишь путем глубокого изучения структуры этой системы на атомарно-молекулярном уровне с учетом термических, механо- и трибоэлектрических, эмиссионных и других процессов, которые возникают как на стадиях метаморфизма, так и на этапе техногенного вмешательства в угольный пласт, в частности, при дезинтеграции УВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Российская угольная энциклопедия: В 3-х томах. – М.; С-Пб: ВСЕГЕИ, 2006. – Т. 2. – 599 с.
- 2 Углерод: неизвестное об известном / В. И. Саранчук, М. А. Ильяшов, В. В. Ошовский, Е. В. Саранчук. – Донецк: УК Центр, 2006. – 400 с.
- 3 Фролков, Г. Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г. Д. Фролков, А. Г. Фролков // Уголь. – 2005. – №2. – С. 18-21.
- 4 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.
- 5 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: Межвед. сб. науч. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2010. – №88. – С. 130-140.
6. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук,

В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010. – 328 с.

7. Алексеев, А. Д. Физика угля и горных процессов / А. Д. Алексеев. – К.: Наук. думка, 2010. – 423 с.

8. Каталог планшетов механических характеристик горных пород, опасных в отношении динамических явлений, с учетом запредельной области, газового и жидкостного факторов. – Л.: Наука, 1980. – 54 с.

9. Rouzaud, J. N. and Oberlin, A. (1990) “The characterization of coals and cokes by Transmission Electron microscopy”, *Coal Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, pp. 331–355.

10. Сивухин, Д. В. Общий курс физики. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика / Д. В. Сивухин. – М.: Наука, 1975. – 551 с.

11. Prinz, D., Pyckhont-Hintzen, W. and Littke, R. (2004), “Development of the mego- and macroporous Structure of coals with rank as analyzed with small – angle neutron scattering and adsorption experiments», *Fuel*, Vol. 83, no. 4–5, pp. 547–556.

REFERENCES

1. *Rossijskaja ugolnaja entsiklopedija*, T. 2 [Russian coal encyclopaedia, V. 2] (2006), VSEEI, Moscow-St-Pb., Russia.

2. Saranchuk, V.I., Iljashov, M.A., Oshovsky, V.V. and Saranchuk, E.V. (2006), *Uglerod: neisvestnoe ob isvestnom* [Carbon: non-known about known], UK Centr, Donetsk, Ukraine.

3. Frolkov, G. D. (2005) “Mechanical and chemical conception of gas blow-out coal stratum”, *Coal*. - №2, pp. 18-21.

4. Skipochnka, S.I., Palamarchuk, T.A., Kutseva, N.A. [and others.] (2008), “To question about methanogenesis mechanism in coal stratum”, *Dopovidi NAS of Ukraine*, no. 2, Kiev, Ukraine, pp. 73-79.

5. Lukinov, V.V., Goncharenko, V.A. and Suvorov, D.A. (2010) “Generation of methane under influence of technogeneus and natural tectonic processes in rock massive”, *Geo-Technical Mechanics*, no. 88, pp. 130-140.

6. Bulat, A.F., Skipochnka, S.I., Palamarchuk, T.A. and Antsiferov, V.A. (2010), *Metanogeneratsiya v ugolnykh plastakh* [Methanogenesis in coal layers], Lira LTD, Dnepropetrovsk, Ukraine.

7. Alekseev, A.D. (2010), *Fizika uglia i gornyx protsessov* [Physics of coal and mine processes], Naukova dumka, Kiev, Ukraine.

8. *Catalogue planshetov mekhanicheskikh kharakteristik gornyx porod, opasnykh v otmoshenii dinamicheskikh yavleniy, s uchetom zapredelnoy oblasti, gazovogo i zhidkostnogo faktorov* (1980) [Directory of plane-tables of mechanical descriptions of rock dangerous in regard to the dynamic phenomena, taking into account over maximum region, gas and liquid the factors], Nauka, St. Petersburg, SU.

9. Rouzaud, J.N. and Oberlin, A. (1990) “The characterization of coals and cokes by Transmission Electron microscopy”, *Coal Science and Technology*, Elsevier, Amsterdam, pp. 331–355.

10. Sivukhin, D.V. (1975), *Obshchiy kurs fiziki. T. 2. Termodinamika i molekulyarnaya fizika* [General course of physics. T. 2. Thermodynamics and molecular physics], Nauka, Moscow, SU.

11. Prinz, D., Pyckhont-Hintzen, W. and Littke, R. (2004), “Development of the mego- and macroporous Structure of coals with rank as analyzed with small – angle neutron scattering and adsorption experiments», *Fuel*, Vol. 83, no. 4–5, pp. 547–556.

Об авторах

Скипочка Сергей Иванович, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом механики горных пород, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАНУ), Днепропетровск, Украина, skipochka@ukr.net

Паламарчук Татьяна Андреевна, доктор технических наук, старший научный сотрудник, ведущий научный сотрудник отдела механики горных пород, Институт геотехнической механики им. Н.С. Полякова Национальной академии наук Украины (ИГТМ НАНУ), Днепропетровск, Украина, tp208_2008@ukr.net

About the authors

Skipochka Sergey Ivanovich, Doctor of Technical Sciences (D. Sc), Professor, Head of Rock Mechanics Department, M. S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Sciences of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, skipochka@ukr.net

Palamarchuk Tatyana Andreevna, Doctor of Technical Sciences (D. Sc), Senior Researcher, Principal Researcher in Rock Mechanics Department, M. S. Polyakov Institute of Geotechnical Mechanics under the National Academy of Sciences of Ukraine (IGTM, NASU), Dnepropetrovsk, Ukraine, tp208_2008@ukr.net

Анотація. Предмет досліджень – фазовий стан метану у вугільних пластах. Мета – оцінити внесок фазових складових метану в газоносність вугільних пластів. Метод досліджень – аналітичний з використанням основних положень термодинаміки.

Запропоновано розрахункові формули і виконана оцінка максимально можливих обсягів метану, які можуть перебувати у вугільному пласті, що не розкритий гірничими роботами. Розрахунки виконано для чотирьох фазових станів метану, прийнятих в класичних уявленнях про метаноносність пластів: вільного, адсорбованого, абсорбованого у вигляді твердого вуглеметанового розчину і гідратного. Отримано значення концентрацій молекул метану в твердому розчині і вільному стані, а також рівняння для оцінки щільності адсорбованого метану. Визначено парціальний тиск молекул метану в твердому розчині. Показано, що кількість метану в твердому розчині значно менше, ніж у вільному і адсорбованому станах. Вміст гідратної компоненти в реальних умовах не перевищує 2-3% від загального обсягу метану.

За результатами порівняння розрахункових значень з даними вимірювань при газодинамічних явищах, зроблено висновок, що класичні уявлення лише частково пояснюють аномальні метанопрояви, а причину слід шукати на атомарному-молекулярному рівні організації вугільної речовини.

Ключові слова: вугільні пласти, газоносність, фазові складові метану.

Abstract. Subject of the research: phase states of methane in the coal strata. Objective of the research: to assess contribution of methane phase state to the gas content in the coal strata. Method of the research: analytical, with using main principles of thermodynamics.

Calculation formulas are proposed, and maximally possible volumes of methane which can be in a coal stratum not disturbed by mining operations are evaluated. Calculations were made for four methane phase states accepted in classical concepts of methane content in a stratum: free; adsorbed; absorbed in the form of solid coal-methane solution; and hydrated. Values are specified for methane-molecule concentration in the solid solution and free state, and an equation is presented for evaluating density of adsorbed methane. Partial pressures of methane molecules in the solid solution are determined. It is shown that content of methane in the solid solution is considerably less than in the free and adsorbed states. Content of hydrated components in the real conditions does not exceed 2-3% of total volume of methane.

By comparing the calculated values with measurements at gas-dynamic phenomena, it is concluded that classical representation only partly explain anomalous occurrences of methane, and the cause should be sought at the atomic and molecular level of coal.

Keywords: coal strata, gas content, phase states of methane.

Стаття поступила в редакцію 1.11.2014

Рекомендована к печати д-ром техн. наук В.И. Дырдой