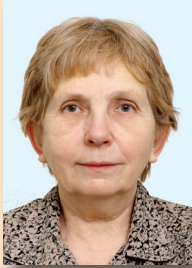




**С. И. СКИПОЧКА,**  
доктор техн. наук



**Т. А. ПАЛАМАРЧУК,**  
доктор техн. наук

*По результатам атомарно-молекулярных исследований угольного вещества предложен механизм дополнительной десорбции и модель генерации метана при технологическом воздействии на угольный пласт.*

Для эффективного противостояния аномальным метанопроявлениям в шахтах важно знать природу и механизмы образования метана в угольных пластах, его фазовые состояния, причины и спусковые механизмы интенсивного выделения в горные выработки.

Образование метана в угольных пластах традиционно описывают тремя классическими геологическими моделями, отличающимися рядом спорных моментов, детально проанализированных в работе [1]. Четвертая модель подразумевает генерацию метана в угольном пласте под воздействием природных и (или) техногенных факторов. Под термином «метаногенерация» авторы ста-

## Механизмы генерации метана в угольных пластах

ти имеют в виду быстроедействующие реакции, происходящие в результате изменения термодинамических условий, и время протекания которых не превышает периода технологического вмешательства в угольный пласт.

В последние годы, не найдя объяснения аномальным газопроявлениям, многие специалисты соглашались с тем, что 70 – 85 % метана, вероятно, содержится в межмолекулярном пространстве угольного вещества (УВ) в виде твердого углеметанового раствора [2]. Оставшуюся часть метана в соотношении приблизительно 2 : 3, как правило, распределяют между свободным метаном, находящимся внутри макропор, микротрещин и других дефектов, и адсорбированным газом, удерживаемым их поверхностями.

Наибольшие аномальные метановыделения в шахтах, связанные с газодинамическими явлениями (ГДЯ), не нашли объяснений с позиций классической «энергетической теории», что подтолкнуло специалистов горной науки к поиску их источников на атомарно-молекулярном уровне. В частности, были исследованы явления, связанные с взаимопреобразованиями механической и электромагнитной энергии в породах угольных формаций, и оценена роль механоэлектрических эффектов в механизме десорбции газа при разрушении пород и углей [1]. Установлено:

- выбросоопасные песчаники почти в 10 раз отличаются большим, чем у невыбросоопасных, модулем и выраженной анизотропией тензора пьезоэлектрической активности;
- в области упругих деформаций происходит усиление динамическо-

го пьезоэлектрического эффекта песчаников полем сжимающих напряжений, амплитуда эффекта при приближении к пределу прочности возрастает почти в 10 раз, а их разрушение сопровождается эмиссией электронов с энергией, достаточной для активации физически связанных молекул метана;

- все породы угольных формаций обладают сейсмоэлектрическим эффектом второго рода (эффект «Е»), причем для углей характерен эффект трехфазной среды с преобладанием вклада двойных электрических слоев «уголь – газ» и «вода – газ», т. е. рост количества адсорбированного газа в углях ведет к увеличению сейсмоэлектрического модуля и амплитуды эффекта «Е»;

- сейсмоэлектрический модуль выбросоопасных углей на порядок выше, чем у невыбросоопасных, а у вмещающих пород возрастает с увеличением влажности и трещиноватости, что приводит к пропорциональному росту амплитуды эффекта «Е», количества и энергии эмитирующих электронов;

- сейсмоэлектрический модуль пород и углей повышается с увеличением сжимающих напряжений и достигает максимальных значений при приближении к пределу их прочности в плоскости развязывания выброса.

Таким образом, в момент развязывания ГДЯ создаются условия для максимального влияния механоэлектрических эффектов на механизм десорбции газа. Если учесть ряд известных эмиссионно-энергетических закономерностей [3 – 5], механизм дополнительной десорб-



ции газа при разрушении углепородного массива будет работать по следующей схеме.

В процессе зарождения и протекания выброса происходит дезинтеграция угля и породы и, как следствие, разрыв адгезионных контактов (двойных электрических слоев), разрушение пьезокристаллических включений и образование трещин. Эмитирующие при этих процессах электроны ускоряются полем, обусловленным разноименными зарядами, образовавшимися при деструкции молекулярных и кристаллических связей, и разделением их на противоположных берегах трещин. Как известно, энергия таких электронов достигает  $10^{-14} - 10^{-16}$  Дж, что на два-четыре порядка выше энергии активации связанной молекулы метана. Это означает, что активационной способностью будут обладать и вторичные заряженные частицы, образовавшиеся при торможении первичных электронов.

Ускоренные заряженные частицы, повышая внутреннюю энергию связанных молекул метана, освобождают последние от межмолекулярных связей и переводят их в свободное состояние. Аналогичная активация происходит и с радикалами молекул. Если принять время разрывания газодинамического явления равным 10 с, что соответствует реальному значению, то при минимальной частоте импульсов электромагнитной эмиссии ( $10^4$  имп./с) эмитирующими заряженными частицами в  $1 \text{ м}^3$  угля может быть активировано до  $4 \times 10^{27}$  молекул метана, т. е. около  $150 \text{ м}^3$  газа, что соответствует объемам, зафиксированным при ГДЯ в шахтах.

Полученные результаты позволили обнаружить свойство пород угольных формаций в процессе своего разрушения дополнительно десорбировать связанные молекулы метана путем их активации эмитирующими заряженными частицами, которые генерируются вследствие разрыва двойных электрических слоев трехфазной среды «уголь – вода – газ», а также деструкции молекулярных и кристаллических связей в пьезоактивных включениях [6].

Полученное количество метана ( $150 \text{ м}^3$ ) может выделяться только в случае, если уголь способен адсорбировать этот объем. Однако выполненная оценка предельных адсорбционных возможностей [1, 3] показала, что объемы метана, выделяющегося из угля при ГДЯ, не могут быть объяснены процессами десорбции и дегазации гидратов.

В последние годы появились работы с иными взглядами на происхождение угольного метана и формирование метанугольных месторождений. Их сущность состоит в том, что как внезапные, так и обыкновенные метановыделения имеют единую механохимическую природу, связанную 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.

В этой связи приведем некоторые установленные закономерности и полученные результаты [1]:

- межслоевое расстояние в угольном веществе уменьшается при переходе выбросоопасных углей средней степени метаморфизма к антрациту, в то время как средний размер углеродных слоев практически не изменяется;

- практически у всех углей разной степени метаморфизма кратчайшее межатомное расстояние составляет  $1,41 - 1,43 \text{ \AA}$ , а координационное число – около 1,5, что близко к параметрам ближнего порядка графита;

- длина связи между арильными углеродами (двойные связи между атомами углерода) составляет  $1,39 \text{ \AA}$ , а расстояние между алкиловыми атомами углерода, т. е. имеющими тройную связь, –  $1,54 \text{ \AA}$ ;

- в структуре выбросоопасных углей присутствуют оксиды железа и алюминия – катализаторы процесса образования метана. Это подтверждается и результатами исследований методом электронного парамагнитного резонанса, где прослеживается корреляция между выбросоопасностью и количеством парамагнитных центров;

- отличительная особенность микроструктуры выбросоопасных углей – наличие протяженных пор по всему объему, в которых располагаются различные включения. Их относительная доля составляет 6 – 8 %, а размеры – 40 – 100 мкм (у невыбросоопасных – 1 – 4 % и 5 – 60 мкм соответственно);

- кроме трех основных обнаружены достаточно устойчивые, но диссипативные и поэтому переходные модификации углерода, к которым относятся структуры с максимальным размером областей делокализации, формирующиеся из органических остатков при метаморфизме. Значительная часть углерода в них находится в  $sp^2$ -состоянии, что обеспечивает существование полисопряженных систем и делокализацию электронов по  $\pi$ -системе. Углерод ( $sp^2$ ) содержится в цепочках, сшитых между собой непосредственно или через мостики углерода в  $sp^3$ -состоянии, либо через гетероатомы.

Кроме того, касаясь соображений об источнике энергии молекулярных образований, показано [1, 7], что в результате изменения напряженного состояния (основного источника энергии в массиве горных пород) могут происходить изменения внутренней энергии молекулярных образований, пропорциональные второй степени значения горного давления.

С учетом изложенного предложена модель генерации метана углем под влиянием техногенных и природных тектонических процессов [1, 8, 9].

Известно, что при трении твердых тел за время около  $10^{-3} - 10^{-4}$  с развиваются температуры выше  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ , которые могут инициировать химические реакции. Кроме того, в результате выполнения горных работ или



вследствие геодинамических процессов природного происхождения в угле возникают зоны повышенного напряженного состояния, в которых происходят трансформации молекулярных агрегатов УВ, изменяющие энергии связи атома углерода в его циклических соединениях. По данным ряда исследователей, происходит уменьшение этой энергии. Вследствие конформации молекул угольного вещества возрастает вероятность реакции соединения атомов углерода твердой фазы с атомами водорода газовой фазы, находящимися в объеме микротрещины, т. е. процесса гетерофазного синтеза метана на поверхности образовавшейся микротрещины. Возникший положительный баланс энергии влияет и на интенсивность истечения метана из угольного массива. Можно предположить, что в микрообъеме образующихся трещин происходят сложные физико-химические процессы, приводящие к образованию ионизированного водорода, который активно вступает в реакцию с углеродом [10].

В случае отсутствия притока кислорода или других химически активных элементов может быть лишь трансформация тех циклических молекулярных соединений, из которых состоит уголь. Такой конформационный переход приведет к изменению электронной плотности в молекулах, связанной с гибридизацией атомов углерода. В системе возникнут  $sp^3$ -гибридизованные электронные облака. Под действием трибохимических явлений циклические молекулы угольного вещества трансформируются, электронная плотность на поверхности микротрещины увеличивается, что приводит к генерации метана, возникает механоэлектрический эффект, вызывающий появление положительных зарядов вследствие выхода ионизированного водорода в межтрещинное пространство. Поскольку у циклических молекул УВ к этому моменту уже произошла  $sp^3$ -гибридизация, атомы углерода могут интенсивно образовывать с ионами водорода молекулы метана.

Более общая физико-химическая модель метаногенерации, предложенная в развитие гипотезы Р. Л. Мюллера [3], состоит в следующем.

Известно, что содержание С, О и Н в углях (в соотношении грамм-атомов) составляет 4 : 3 : 5, т. е. наиболее изменяемая компонента системы – водород. Кроме того, угольное вещество на молекулярном уровне состоит из двух частей: ядер (кристаллитов), придающих жесткость системе, и боковой бахромы, состоящей из кислородсодержащих групп, соединяющих между собой упорядоченную часть угольного вещества и играющих роль перемычек. Слои и кристаллиты связаны между собой водородными связями, силами Ван-дер-Ваальса и, иногда, структурными (ковалентными) мостиками. При этом энергия разрыва ван-дер-ваальсовых сил имеет значение 8 кДж/моль, водородных связей – 16 – 40 кДж/моль, дис-

социации межатомных связей внутри молекул – 240 – 320 кДж/моль.

Для понимания химии процесса были выполнены измерения теплоемкости углей разной стадии метаморфизма в диапазоне температур, соответствующих условиям их естественного залегания, в результате которых подтверждено, что интервал от 30 до 35 °С весьма критичен для удельной теплоемкости углей и существен для протекания химических процессов [1]. Это означает, что существует критическая область температур, ниже которой не все степени свободы термического колебательного движения образуются атомами углерода и соответствующими им радикалами. При этих температурах заторможены валентные колебательные движения. К тому же, для течения химического процесса в твердом теле требуются не только изменения положения атомов и радикалов, но и переключения или разрывы связей. Для этого надо сконцентрировать на связях термическую энергию. С учетом того, что термическая энергия концентрируется на отдельных валентных связях, которые, как правило, не требуют разрыва, а лишь переключения, энергия активации для углей составляет порядка 146,5 кДж/моль [3].

Механизм образования метана в угольных пластах тесно связан с механизмом ГДЯ. Кроме того, поскольку наибольшие деструкции УВ происходят при ГДЯ, 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 (5 – 20 с), характерное для индукционного периода разрыва и перестройки химических связей [3].

Поскольку для алифатических групп в углях характерны углеводородистые группы, представляющие собой бахрому, при расходе которой образуются радикалы  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{H}$ , генерирующие метан и прочие производные, методом ядерного магнитного резонанса было определено соотношение ароматической и алифатической групп углей разной степени выбросоопасности. В качестве критерия выбросоопасности использована близость к малоамплитудному тектоническому нарушению образцов угля марки КЖ, отобранных по пласту  $k_7$  шахты «Лутугинская» и марки ДГ пласта  $c_9$  шахты им. Героев космоса [1].

Выявленная зависимость обусловлена изменением абсолютного количества ароматических и алифатических групп как в результате механохимических реакций, так и на стадии формирования (метаморфизма) угольного пласта. Более быстрый спад интегральной интенсивности в зависимости от контактного времени для образца,



отобранного ближе к нарушению, в сравнении с более отдаленным, может свидетельствовать о том, что степень конденсации бензольных колец во втором случае выше, поскольку при большем контактном времени происходит перенос поляризации на атомы углерода, находящиеся на большем расстоянии от протонов. Что касается поведения алифатических групп этих же образцов, то изучение динамики кросс-поляризации не выявило каких-либо существенных отличий. По-видимому, алифатические группы не вовлечены в процессы формирования кристаллических структур.

Увеличение содержания в углях алифатических групп свидетельствует в пользу возрастания выбросоопасности угольного пласта. Развитие самого процесса обусловлено термодинамической оправданностью и скоростью протекания. Причем, чем гуще бахрома, тем она менее устойчива. При расходе 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 °С. Чем выше температура, тем быстрее идут как процессы наращивания бахромы (твёрдофазный процесс), так и ее расхода (гетерогенный процесс). Последний сопровождается увеличением объема метана в сотни раз. В случае отсутствия выхода для образующегося метана происходит местное быстрое увеличение давления, поскольку, во-первых, чем глубже залегает угольный пласт, тем выше его температура и быстрее идут оба процесса, во-вторых, с увеличе-

нием глубины ухудшаются условия отвода метана. При затрудненном процессе фильтрации сорбция сгенерированного метана приводит к дополнительному повышению температуры пласта. Такие эффекты неоднократно были зарегистрированы в призабойной части пластов Центрального района Донбасса. Обработка экспериментального материала показала, что образование техногенного очага опасности по ГДЯ характеризуется повышенными значениями температуры и зонами концентрации напряжений в области генерирования дополнительного количества метана из угля при механохимических процессах.

Таким образом, на больших глубинах накапливается бахрома, склонная к спонтанному расходу в случае разгрузки части массива. Под расходом бахромы подразумевается химическая генерация метана путем высвобождения активного избыточного водорода и его соединения с атомами углерода.

С возникновением участка разгруженного массива в угле начинает развиваться параллельный процесс. Сначала высокое газовое давление за счет накопленной потенциальной энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата разрывает межатомные связи в наиболее слабом звене структуры угольного вещества. Образуется микротрещина, прорастание которой сопровождается 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 уголь-

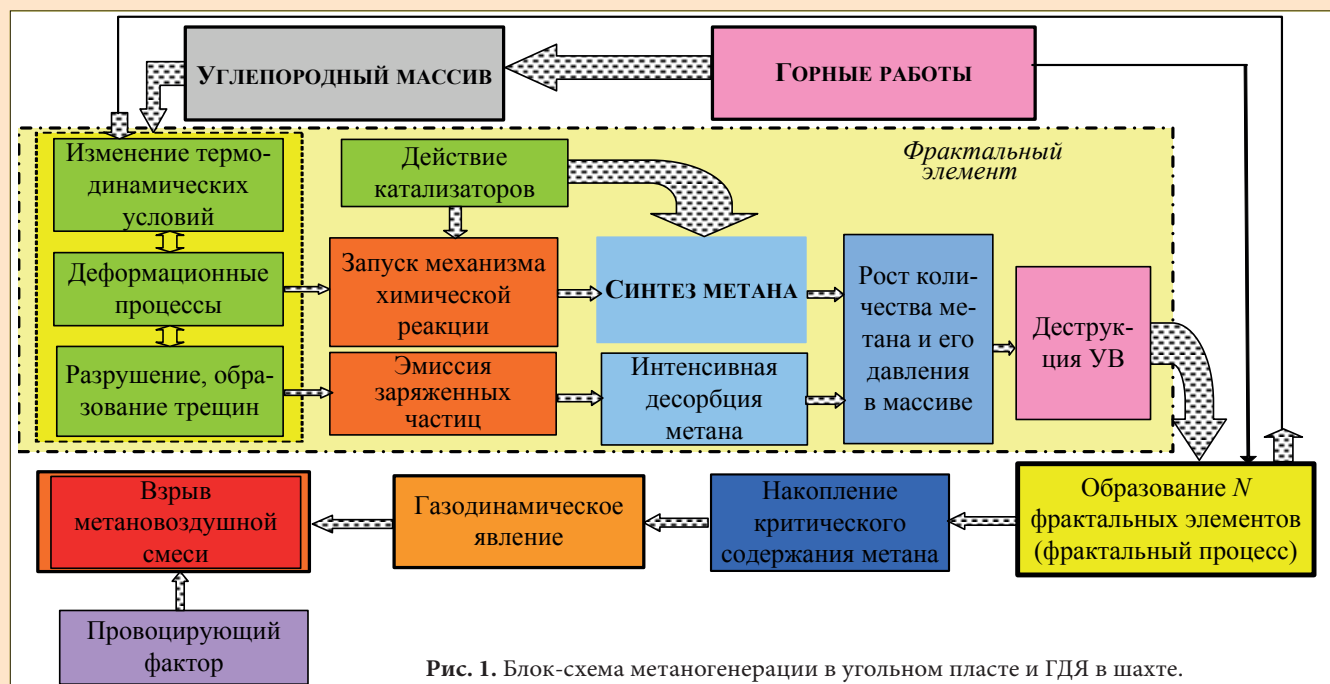


Рис. 1. Блок-схема метаногенерации в угольном пласте и ГДЯ в шахте.



ного пласта в нем формируется сеть транспортных каналов, образующих поверхности разрывов, которые можно рассматривать как фрактальные трещины. При определенных геомеханических условиях возможна ситуация, когда трещины будут расти только за счет метана, переходящего из связанного состояния в свободное, что подтверждается разрушением угля при ГДЯ.

Выполним приближенную оценку количества метана, который может выделяться из пластов угля Украинского Донбасса за один год. Примем объем годовой добычи 65 млн. т. Для исходного состава угля его эмпирическая формула имеет вид:  $C_{58}H_{40}O_6N$ . Уравнение генерации метана:  $C_{58}H_{40}O_6N \rightarrow C_{56}H_{32}O_6N + 2CH_4$ . В левой части уравнения содержится 4,8 % водорода по массе, а в правой – 3,9 %. Из 1 т угля, таким образом, выделяется  $53 \text{ м}^3$  метана, т. е. за 1 год такой «котел» может сгенерировать 3,5 млрд  $\text{м}^3$  метана. При этом израсходуется только четвертая часть водородистой бахромы – достаточно 1 % неустойчивого водорода в бахроме угля, чтобы реакция дала мощное выделение метана из недр.

Скорость протекания процесса будет зависеть от общего числа атомов углерода в бахроме, способной производить метан, и температуры пласта. Опускание горных работ на более глубокий горизонт увеличивает мощность «котла» химического метанообразования. Блок-схема метаногенерации в пласте и ГДЯ в шахте приведена на рис. 1.

**Выводы.** Не претендуя на окончательность формулировок механизмов метанообразования, приглашая к расширению и углублению исследований по проблеме метана угольных месторождений, считаем, что предложенные по результатам комплексных атомарно-молекулярных и термодинамических исследований угольного вещества механизмы дополнительной десорбции и физико-химические модели генерации метана в угольном пласте снимают ряд вопросов и противоречий в описании ГДЯ классической «энергетической теорией». Представленные результаты позволяют на более высоком

уровне разработать методы прогноза ГДЯ, а также технологические мероприятия по их предотвращению.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Булат А. Ф. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира, 2010. – 328 с.
2. Российская угольная энциклопедия: в 3-х т. / [ред. Е. Я. Диколонко, Е. А. Козловский]. – М. – СПб.: ВСЕГЕИ. – Т. 1, 2004. – 649 с.; Т. 2, 2006. – 599 с.; Т. 3, 2007. – 570 с.
3. Мюллер Р. Л. К вопросу о возможной роли химических процессов при внезапных выбросах угля и газа в угольных шахтах / Р. Л. Мюллер // Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа. – М.: ИГД им. А. А. Скочинского, 1959. – С. 156 – 162.
4. Дерягин Б. В. Адгезия твердых тел / Б. В. Дерягин, Н. А. Кротова, В. П. Смилга. – М.: Наука, 1973. – 280 с.
5. Булат А. Ф. Анализ кинетики акустической и электромагнитной эмиссий при деформировании горных пород / А. Ф. Булат, В. К. Хохолев, В. Ф. Приходченко // Инженерная геология. – 1990. – № 4. – С. 68 – 74.
6. Свойство пород угольных формаций в процессе своего разрушения проявлять дополнительную десорбцию связанных молекул метана. Научное открытие № 275 / М. А. Ильяшов, С. И. Скипочка, Б. М. Усаченко [и др.] // Научные открытия: сб. кратких описаний. – М.: РАЕН, 2006. – С. 8 – 10.
7. Лукинов В. В. О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д. А. Суворов // Геотехническая механика. – 2004. – № 50. – С. 264 – 269.
8. Булат А. Ф. Физико-химическая модель генерации метана угольным пластом / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук // Доповіді НАН України. – 2009. – № 11. – С. 53 – 59.
9. 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.
10. Эммануэль Н. М. Курс химической кинетики / Н. М. Эммануэль, Д. Г. Кнорре. – М.: Мир, 1984. – 375 с.