

Д-р геол.-мин. наук В.В. Лукинов,
д-р техн. наук В.А. Гончаренко,
м.н.с. Д.А. Суворов
(ИГТМ НАН Украины)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ГЕНЕРАЦИИ МЕТАНА УГЛЕМ
ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ
ТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГОРНОМ МАССИВЕ**

Запропонована модель генерації метану вугільним пластом за допомогою фізико-хімічних реакцій на поверхні тріщин, що виникають під впливом силових полів в масиві гірських порід.

**PHYSICAL AND CHEMICAL MODEL OF GENERATION OF METHANE
BY A COAL UNDER INFLUENCING OF TECHNOGENIC AND
TECTONIC NATURAL PROCESSES IN A MOUNTAIN ARRAY**

The model of generation of methane by a coal layer by the physical and chemical reactions on the surface of cracks arising up under influencing of the power fields in the array of mountain breeds is offered.

Метан угольных месторождений Донбасса может быть существенным дополнением энергетики Украины. Его использование позволит в первую очередь укрепить энергетический баланс горных предприятий и повысить безопасность труда шахтеров. Однако до сих пор научно не обоснована природа образования метана, что приводит к большим ошибкам при оценке его ресурсов и не позволяет широко использовать прогрессивные технологии его добычи и переработки. При этом уголь рассматривается в основном как источник углерода, а метан как побочный (вредный) продукт.

Традиционный подход к механизму образования метана формулируется на основе сорбционных свойств угля, которые формируются в процессе длительного периода углефикации вплоть до наших дней. В то же время среди исследователей существуют мнения о генерации метана в процессе техногенного воздействия на угольный пласт (бурение скважин, проходка горных выработок и т. п.). Кроме того, различные природные тектонические процессы в силу создания значительных силовых воздействий на горный массив также приводят к генерации метана внутри замкнутого разуплотненного пространства массива. При этом расчеты горняков-практиков и ученых показывают, что выделяющиеся при различных газодинамических явлениях аномальные значения объемов метана в свободном состоянии даже теоретически не могут поместиться в объеме выброшенного угля [1]. Переход метана в твердое состояние также ограничивается отсутствием необходимого объема и дополнительного количества энергии для перехода из газовой фазы в твердую.

Исследования, проведенные в ИГТМ НАН Украины, показали, что под воздействием природной или техногенной механической энергии в угольном пласте могут образовываться различного рода трещины, на поверхности которых за счет различного рода физико-химических процессов может генери-

роваться метан [2].

Целью работы является изучение возможности разработки физико-химической модели генерации угольным веществом метана под влиянием техногенных или природных процессов.

В результате ведения горных работ или вследствие сложных геодинамических процессов природного происхождения, внутри угольного вещества возникают зоны с нарушением сплошности изучаемой твердой фазы. Нарушение сплошности - это рост абсолютного значения трещиноватости материала. Как указывалось ранее [2], в результате процессов природного или техногенного характера, в угольном веществе возникает микротрещиноватая структура с характерным поперечным размером образующихся микротрещин в несколько ангстрем. В результате механического воздействия на горный массив внутри угольного вещества происходят физико-химические процессы, которые приводят к образованию метана. Возникновение в угольном массиве зон с повышенным напряженным состоянием и является причиной таких процессов.

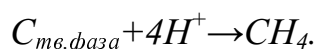
В начале 20-го века В. Оствальд отметил возможность влияния механической энергии на химические реакции [3], что относится к процессам «механо-химии», а М. Кэрри-Ли показал [4], что механическая энергия может инициировать химические реакции, наряду с тепловой энергией или электричеством. Ф. Боуден и Д. Тейбор выдвинули модель «горячих точек» [5] для объяснения механического инициирования химических реакций. Они обнаружили, что в процессе трения (время около $10^{-3} \div 10^{-4}$ с) могут развиваться температуры выше 10^3 K°, и именно это может быть существенной причиной индуцированных механически химических реакций.

В работе [6] изучался целый ряд неорганических реакций, протекающих под действием механической энергии. При этом оспаривалась роль температуры в инициировании реакций, которые активируются механическим путем, и выдвигалась идея того, что при механическом воздействии происходят лишь те реакции, для которых имеются благоприятные термодинамические условия. Однако такая точка зрения на практике для многих реакций, активируемых механическим путем, оказывается неверной.

В результате трансформации молекулярных агрегатов угольного вещества в зоне повышенного напряженного состояния происходит изменение энергии связи атома углерода в этих циклических соединениях. По данным приведенным в работе [7] происходит уменьшение этой энергии. Атомы углерода находятся в твердой фазе, а водород в ионизированном состоянии находится в объеме образовавшейся микротрещины, и вследствие процессов конформации молекул угольного вещества возрастает вероятность реакции соединения атомов углерода из твердой фазы и атомов водорода из газовой фазы, находящиеся в объеме микротрещины. В результате идет процесс гетерофазного синтеза метана на поверхности образовавшейся (вследствие геотектонических процессов) микротрещины, где твердой фазой является угольное вещество, а газовая фаза представлена ионами водорода.

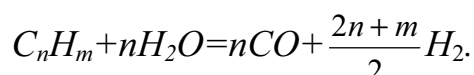
Результатом геодинамического воздействия на угольный массив является

не только возникновение в нем микротрещиноватой структуры, но и то, что поверхность такой микротрещины является в процессе образования метана природным катализатором, т. е. на поверхности микротрещины идет автокаталитический процесс:

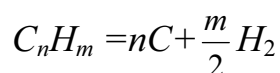


Энергия, которая выделяется в процессе образования метана, расходуется на изменение структуры поверхности образующихся в процессе техногенного воздействия на горный массив микротрещин, молекулярной перестройки этих поверхностей и других физико-химических изменений угольного вещества. Именно этот положительный баланс энергии и определяет интенсивность истечения метана из угольного массива в ходе техногенного воздействия на него, а точнее сказать - после прекращения этого воздействия.

При воздействии на угольный пласт методом гидроразрыва используется водно-песчаная смесь, которая подаётся в дегазационную скважину под большим давлением [8]. В результате взаимодействия этой смеси с угольным веществом возможны процессы химического соединения гомологов метана, имеющих в большом количестве в угле, с водой по схеме:



В ходе этой реакции происходит образование в объеме образующихся микротрещин газовой смеси, состоящей из водорода и окиси углерода. Можно предположить, что техногенное воздействие на угольный массив приводит к тому, что в микрообъеме образующихся трещин происходят сложные физико-химические процессы, приводящие к образованию ионизированного водорода, который может активно вступать в реакцию с углеродом, атомы которого выходят на поверхность образовавшейся микротрещины вследствие распада углеводородов по схеме [9]:



Химическое преобразование угольного вещества – это не только окислительно – восстановительные реакции в структуре угля, но и его изомерное преобразование в объеме. Если нет глобального притока в угольный массив кислорода или других химически активных элементов, то в нем не будут происходить окислительно – восстановительные реакции, а будет иметь место лишь трансформация тех циклических молекулярных соединений, из которых состоит уголь (рис. 1). Такая трансформация, т.е. конформационный переход из состояния в виде «кресла» в состояние «седло» приводит к тому, что в системе будет изменяться электронная плотность молекул угля [7]. Электронная

плотность связана с гибридизацией атомов углерода, т.е. в системе возникнут sp^3 -гибридизованные электронные облака. Такая гибридизация электронной плотности характерна и для атомов углерода в молекуле метана. Схематически данный процесс можно представить следующей схемой (рис. 2):

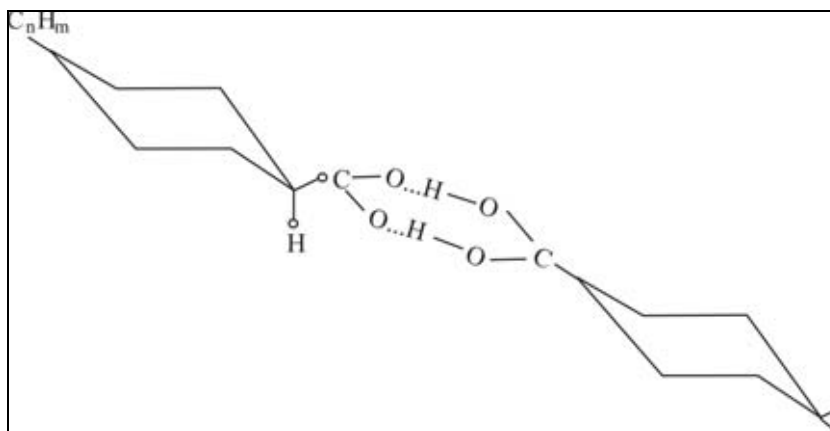


Рис. 1 – Циклические модели угля в виде цепочек [9]

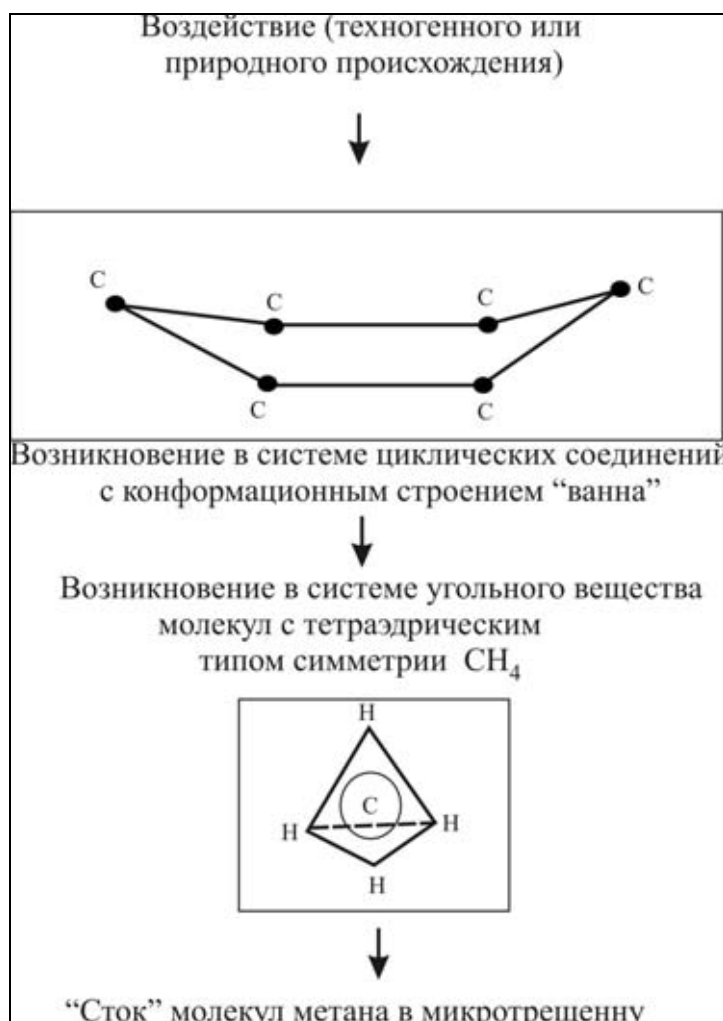


Рис. 2 – Схема процесса образования молекулы метана в результате силового воздействия на угольное вещество

Циклические молекулы угольного вещества трансформируются благодаря трибохимическому эффекту таким образом, что электронная плотность на поверхности микротрещины увеличивается. Это приводит к росту количества атомов углерода, которые могут вступать в энергетически выгодную реакцию соединения с водородом, что приводит к генерации системой метана и, как следствие, к возникновению достаточно сложной геометрии данной поверхности, на которой возникает механоэлектрический эффект, вызывающий появление положительных зарядов вследствие выхода ионизированного водорода в межтрещинное пространство.

У циклических молекул угольного вещества также происходит sp^3 -гибридизация и, следовательно, атомы углерода могут интенсивно образовывать с ионами водорода H^+ молекулы метана. При образовании микротрещины внутри угольного вещества на её поверхности возникает также и электромагнитное поле. Действие электрической составляющей этого поля на атомы, из которых состоит эта поверхность, приводит к тому, что суммарный положительный заряд будет смещаться от этой плоскости к межтрещинному пространству, а отрицательный – внутрь неё.

На все заряды угольного вещества, находящиеся в зоне такой микротрещины, будет действовать электромагнитное поле, возникшее горном массиве за счет природных геодинамических или техногенных процессов. В результате такого взаимодействия, отрицательные заряды смещаются против поля, а положительные по полю. Такое перемещение зарядов (электрический ток) будет продолжаться до тех пор, пока не установится распределение электрических зарядов, при котором электромагнитное поле во всех точках внутри угольного вещества не станет нулевым. Это означает, что электромагнитное поле внутри угля (вне зон с трещиноватой структурой) отсутствует. Следует отметить, что процесс такого перераспределения зарядов происходит мгновенно, в течение долей секунды. Так как в рассматриваемом угольном веществе поле равно нулю, то избыточные (некомпенсированные) заряды внутри него не будут возникать (согласно теореме Гаусса). Избыточные заряды появляются только на поверхности образующихся микротрещин. Поверхностная плотность этих зарядов имеет различное значение по всей поверхности, а сами заряды находятся в очень тонком слое толщиной в несколько ангстрем.

Поверхности микротрещин, которые образуются в результате динамического воздействия на угольный массив, являются фрактальными, и с геометрической точки зрения их площадь увеличивается по мере роста внешней нагрузки. При фрактальной оценке возникающих микротрещин следует ввести понятие минимальной величины длины, определяемой радиусом атома углерода (около 2,6 Å). Эта цифра приведена для иона C^{4+} без учета размера тех электронов и их электронных облаков, которые могут увеличить эту цифру.

В начале техногенного или природного воздействия на угольный массив фрактальность его структуры находится в диапазоне $D_{мкр.}=2\div 3$ (по размерности Хаусдорфа-Безиковича), но уже в процессе образования микротрещин она может достигнуть значений $D_{мр.}=2,6\div 2,74$ [10]. При этом величина числа ато-

мов углерода, которые находятся на поверхности таких микротрещин, может возрасти в сотни раз. Возникновение на поверхности образовавшихся микротрещин электромагнитного поля способствует интенсивному образованию молекул метана, которые, находясь в возбужденном состоянии, будут интенсивно мигрировать в полость этих трещин и затем при добыче угля дегазироваться в горные выработки.

Таким образом, предложенная физико-химическая модель генерации метана позволяет по-новому представить сложный процесс его образования в определенных горно-геологических условиях углепородного массива. Это, с одной стороны, образование метана в процессе долговременной природной углефикации исходного органического вещества по всем стадиям метаморфизма, а с другой стороны – это и современное образование метана под воздействием силовых напряжений (за счет возникающих при этом физико-химических процессов – трибохимических, конформационных, электрохимических и т.п.) в процессе техногенного воздействия на горный массив при его разведке (скважины) или в процессе ведения горных работ (горные выработки). При этом количество метана, образующегося под влиянием техногенного воздействия на угольный пласт в процессе его активизации, практически неограниченно, пока есть в наличии угольное вещество.

Решение проблем, связанных с выяснением механизма образования угольного метана, позволит точнее оценивать потенциальные его запасы, а также обосновать предпосылки для изменения технологии ведения горных работ в районе залегания некондиционных угольных пластов или сложных горно-геологических условий разрабатываемого углепородного массива путем создания безлюдных шахт – генераторов метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эттингер И.Л. Газоёмкость ископаемых углей. – М.: Недра, 1966. – 233 с.
2. В.В. Лукинов, В.А. Гончаренко, Д.А. Суворов. О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ // Геотехн. механіка: Межвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки НАН України. – Київ-Дніпропетровськ, 2004. – Вип. 50. – С. 264-269.
3. Ostwald W., Handbuch der allgemeine Chemie. В. I. Leipzig, 1919, S. 70.
4. Carey-Lea M., Phil. Mag., #34. – P. 35-39.
5. Боуден Ф., Тейбор Д. Трение и смазка твердых тел. Пер. с англ. – М.: Машиностроение, 1968. – 325 с.
6. Симионеску К., Опря К.В. Механохимия высокомолекулярных соединений. Пер. с рум. – М.: Мир, 1970. – 410 с.
7. Дашевский В.Г. Конформационный анализ органических молекул. – М., Наука. – 1982. – 325 с.
8. Лукинов В.В. Геологические и технические условия добычи метана на угольных месторождениях бассейна Блэк Ворриер // Геотехн. механіка: Межвід. зб. наук. праць / Ін-т геотехнічної механіки НАН України. – Київ-Дніпропетровськ, 2002. – Вип. 17. – С. 11-15
9. Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. – М.: Мир, 1984. – 375 с.
10. Булат А.Ф., Лукинов В.В., Репка В.В. Фрактальная природа углепородных массивов / Уголь Украины, 1993. – № 9. – С. 37-39.