

В.О. Привалов

(Донецький національний технічний університет),

А. Ізар, Д. Альсааб

(Університет А. Пуанкаре I, м. Нансі, Франція),

О.А. Панова (УкрНДМІ НАН України),

О.В. Рудник (ВО «Укрвуглегеологія»)

ВИЗНАЧЕННЯ ОБСЯГІВ ГЕНЕРАЦІЇ ВУГЛЕВОДНЕВИХ ГАЗІВ У ПРОЦЕСІ ШТУЧНОЇ ВУГЛЕФІКАЦІЇ ВУГІЛЛЯ ДОНБАСУ ЗА МЕТОДОМ ОБМЕЖЕНОГО ПРОЛІЗУ

В работе рассмотрены и проанализированы результаты искусственной углефикации образцов угля и экспериментального определения объемов углеводных газов, которые образовались в процессе термального созревания органического вещества. Экспериментальные исследования выполнялись с использованием системы замкнутого ограниченного пиролиза, который предусматривал размещение 18 микропроб угля (марка ДГ) Донецкого бассейна в капсулах из золота, которые в условиях давления $P = 70$ МПа были подвергнуты изотермическому нагреванию (330 °C, 360 °C, 400 °C) на протяжении разного времени (1 сутки, 5 суток, 30 суток).

QUANTIFICATION OF GASEOUS HYDROCARBONS GENERATED IN PROCESS OF ARTIFICIAL MATURATION OF DONBAS COALS USING CONFINED PYROLYSIS SYSTEM

The results of artificial maturation of coal samples in closed confined pyrolysis system and experimental quantification of generated gaseous hydrocarbons' are considered and analyzed. Confined pyrolysis was carried out inside gold cells under a pressure of 70 MPa at different temperatures (330 °C, 360 °C and 400 °C) and for different periods of time (1 day, 5 and 30 days) on 18 microprobes of bituminous coals from the Donets Basin.

Донецький басейн є найбільшим газувугільним басейном Європи, де вуглевидобуток на глибоких горизонтах сполучено з різким погіршенням умов безпеки праці за рахунок газового фактору й ускладнення форм проявів газодинамічних явищ. У вугленосних відкладах Донецького басейну містяться значні ресурси вуглеводневих газів, переважно метану, які утворилися в процесі вуглефікації. Під час видобутку вугілля метан виділяється у шахтні виробки та в атмосферу. Цей газ створює чимало проблем як з точки зору безпеки праці у копальнях, так і в екологічному сенсі. У гірничих виробках шахтний газ становить суттєву загрозу, бо його суміші з повітрям, де вміст метану становить від 5 до 15 %, мають властивість вибухати. Викиди вуглеводневих збагачених на метан газів під час підземних робіт та зумовлені цим небезпечні умови гірничо-видобувних робіт – це основні проблеми, що стримують безпечний та ефективний видобуток вугілля у Донбасі.

Являючи собою джерело постійної небезпеки для шахтарів, метан, навіть витягненим на денну поверхню системами вентиляції чи в результаті вільної міграції газів у тріщинуватих масивах, які зазнали підробітку, істотно забруднює атмосферу, вносить вклад у парниковий ефект (тобто сприяє утриманню теплової енергії в атмосфері Землі), може спалахувати, утворювати

вибухонебезпечні суміші та сприяти виникненню цілої низки негативних екологічних наслідків.

Майже всі шахтні поля Донбасу, за винятком східних антрацитових районів, характеризуються високим вмістом метану у вугіллях (від 8 до 35 м³/т). Крім того, у Донецькому басейні в складі вугленосної товщі поширені колекторські горизонти і компактні структурно-тектонічні форми, у яких акумулювалися міграційні вуглеводневі потоки. Незважаючи на об'єктивно високі рівні природної газонасності вугільних пластів та газозбагаченості гірничих виробок, у Донецькому басейні, як і раніше, існують труднощі з локалізацією покладів метану для рішення проблем попередньої дегазації експлуатаційних ділянок і промислової утилізації горючих газів.

Сучасний світовий досвід досліджень у вугільних басейнах свідчить [1, 2, 3], що коливання газонасності у вугільних пластах і вуглевмісних породах залежать від : а) фаціальних умов накопичення початкової газоматеринської органічної речовини (ОР), тобто, типу, мацерального складу, кінетичних параметрів та газогенераційного потенціалу керогену; б) термобаричних умов перетворення концентрованої в пластах вугілля і розсіяної у вміщуючих породах ОР під час вуглефікації; в) особливостей подальшої міграції газоподібних вуглеводнів, що утворилися в процесі термокаталітичної генерації, відповідно до тектонічної історії розвитку регіону та існуючих реалій щодо розподілу у вуглепородному масиві зон розущільнення, обводнювання, літологічних і тектонічних бар'єрів проникності, сорбційних властивостей вугілля й гірських порід.

Процес перетворення органіки відбувається у процесі занурення вуглевмісних відкладів під впливом мінливих за часом й у просторі теплових потоків та супроводжується утворенням вуглеводнів (ВВ) шляхом термічного відокремлення периферійних груп з подальшим розщепленням місткових і бічних аліфатичних ланцюжків від ароматичних кластерів макромолекул ОР. Одночасно відбувається процес концентрації й перегрупування конденсованих ароматичних структур, тобто, полімеризація основної матриці керогену, що призводить до зміни фізичних властивостей вугілля й зростання показника відбиття вітриніту. Отже процес термокаталітичної генерації вуглеводневих сполук проходить паралельно зі структуруванням ОР.

Відповідно до теорії С. Ареніуса про швидкість хімічних реакцій, ступінь дозрівання ОР (вуглефікації) зростає по експоненті зі зростанням температури реакції:

$$R(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

де $R(T)$ – константа швидкості реакції; A – константа частотного фактору (мас розмірність t^{-1}), що характеризує частоту зіткнення молекул у такому стані, коли можлива реакція; E_a – енергія активації, тобто найважливіший кінетичний параметр, що виражає кількість енергії, що повинен поглинути комплекс молекул для розриву зв'язків і утворення нових продуктів; R – універсальна

газова константа; T – температура в градусах Кельвіна.

На підставі набору стандартних енергій активації вітриніту в рамках цієї теорії А. Бернхем і Дж. Суїнні [4] розробили хіміко-кінетичну модель дозрівання ОР, зв'язавши показник відбиття вітриніту R_o з температурами вуглефікації і часом реакції. Отримані рівняння (EASY%Ro-алгоритм) дозволяють по фактичних даних щодо трендів показника відбиття вітриніту R_o з глибиною свердловин розрахувати еволюційні зміни температурних режимів вуглефікації та, за умов визначення газогенераційних властивостей керогену, визначитися з обсягами термогенної генерації рідких та газоподібних ВВ.

На жаль, цілком неможливо провести вимірювання газогенераційних властивостей вугілля *in situ*, але цю важливу інформацію можливо отримати в процесі лабораторних експериментів зі штучної вуглефікації вугілля. Отже, за сучасними поглядами на роль часу [5] у процесах вуглефікації, такий відносно слабкий, у порівнянні з температурним чинником, вплив, безумовно, існує, але протягом лімітованого інтервалу (перші одиниці мільйонів років). Поза межами останнього, роль часу за умов стабілізації чи зменшення температур втрачає всякий сенс з точки зору ефективного впливу на зростання значень показника відбиття вітриніту.

Ряд дослідників, наприклад М.В. Лопатін [6], прийшли до загального теоретичного висновку, що вплив часу на термокаталітичне дозрівання ОР може компенсуватися температурою.

У відповідності з результатами попередніх досліджень [7] для отримання реалістичних результатів щодо дозрівання ОР під час фізичного моделювання процесів вуглефікації за обмежених, у порівнянні з природним, час експерименту треба підвищити температуру реакції. Саме цей підхід щодо штучної вуглефікації вугілля в лабораторних умовах отримав назву методу обмеженого піролізу. В основі методу – різні за тривалістю серії теплових різнотемпературних оброблень в атмосфері інертного газу під великим тиском мікропроб вугілля низького ступеню вуглефікації з визначенням обсягів газо- і пароподібних продуктів, що утворилися під час термального дозрівання ОР, та вимірювання показника відбиття вітриніту на початку та наприкінці експерименту.

Предметом цієї публікації є створення за методом обмеженого піролізу експериментальної моделі обсягів вуглеводневих газів, що утворюються під час вуглефікації в пластах Донецького басейну, та дослідження геохімічних перетворень ОР під час цього процесу.

Для проведення експериментальних досліджень були вибрані два зразки слабкометаморфізованих вугілля марки ДГ з вугілля серпуховського ярусу (пласт c_2^{10} , шх. Південно-Донбаська № 3, $R_o = 0.73\%$) та московського ярусу (пласт l_1 , шх. Димитрова, $R_o = 0.62\%$), для яких вже вивчався петрографічний склад й реконструюванні палеоекологічні умови утворення ОР вугілля [8]. В роботах [9,10] доведено, що за експериментальними результатами піролізу *Rock-Eval* щодо визначення водневого індексу (c_2^{10} : HI = 229 – 278 мг ВВ /г C_{org} ; l_1 : HI = 224 – 263 мг ВВ /г C_{org}) та температур генерації латентних вуглеводнів (c_2^{10} :

$T_{\max} = 430 - 432\text{ }^{\circ}\text{C}$; $I_1: T_{\max} = 438 - 443\text{ }^{\circ}\text{C}$), вказані проби ще знаходяться в області нафто-газового вікна, мають залишковий нафтогазогенераційний потенціал, тобто у процесі подальшого термального дозрівання (вуглефікації) спроможні до генерації не тільки сухих вуглеводневих газів, але ще й окремих проявів жирних вуглеводневих газів та навіть обмеженої кількості рідких вуглеводнів.

Експериментальні дослідження виконувались у лабораторії UMR G2R університету А. Пуанкаре І (Франція) з використанням системи замкнутого обмеженого піролізу. Кожний зразок вугілля здрібнили у порошок, з якого підготували по 9 аліквотних мікропроб масою близько 1 г, котрі розмістили в попередньо вакуумованих капсулах із золота довжиною 5 см та діаметром 1 см. Під атмосферним тиском в атмосфері аргону капсули було запечатано та розміщено в автоклавах, де в умовах високого гідростатичного тиску ($P = 70\text{ МПа}$) піддано ізотермічному нагріванню (температури експериментів – $330\text{ }^{\circ}\text{C}$, $360\text{ }^{\circ}\text{C}$, $400\text{ }^{\circ}\text{C}$) протягом різного часу (тривалості експериментів – 1 доба, 5 діб, 30 діб). Температури контролювалися за допомогою термопар на контактах з золотими капсулами з точністю $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$. По закінченні іспитів в автоклавах кожную капсулу після ретельного очищення розміщували у печі з установленою температурою розігріву $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Після ізоловання та вакуумування системи капсула протикалася с подальшим надходженням газо- і пароподібних продуктів з капсули до камери *Valco Valve*, з якої після витримки 30 хвилин в умовах замкнутої системи проводилося впорскування аліквотної фракції у обсязі 0,5 мл до газохроматографічної системи, що складалася з двох хроматографів. Кожний з хроматографів мав індивідуальні капілярні стовпчики й детектори. Перший хроматограф *Hewlett-Packard 5890-II* з детектором полум'яної іонізації дозволив визначити обсяги вуглеводнів C_7 - C_{30} . Другий хроматограф *Agilent 6890* був використаним для визначення обсягів газових вуглеводнів ряду C_1 - C_6 , а також Ar , CO , CO_2 , H_2S , H_2O , N_2 .

Для отриманих в результаті кожного із іспитів піролізатів (твердої речовини і бітумоподібних продуктів штучно вуглефікованих мікропроб) з використанням мікроскопу *MPV-Combi Leitz* були проведені вимірювання показника відбиття вітриніту R_o . На рис. 1 наведено результати зміни вуглефікаційних трендів в залежності від початкових умов експериментів в координатах тривалість - температура піролізу. В процесі штучної вуглефікації проби вугіля досягли антрацитової стадії (c_2^{Ib} : $R_o = 2,78\%$; I_1 : $R_o = 2,57\%$).

На рис. 2 і рис. 3 показані у вигляді точок та поліноміальних трендів результати досліджень щодо обсягів генерованих під час штучної вуглефікації нормальних алканів (метану CH_4 , етану C_2H_6 , пропану C_3H_8 , бутану C_4H_{10} , пропану C_5H_{12}) та ізопреноїдних алканів $i-C_4$, $i-C_5$.

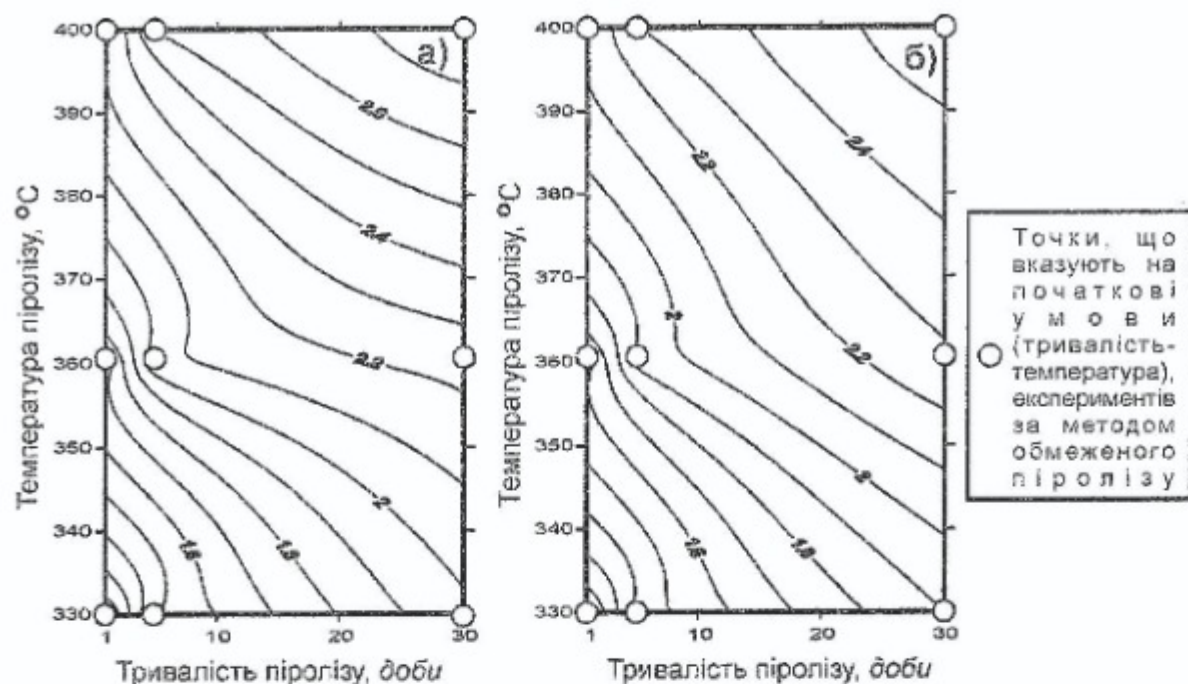
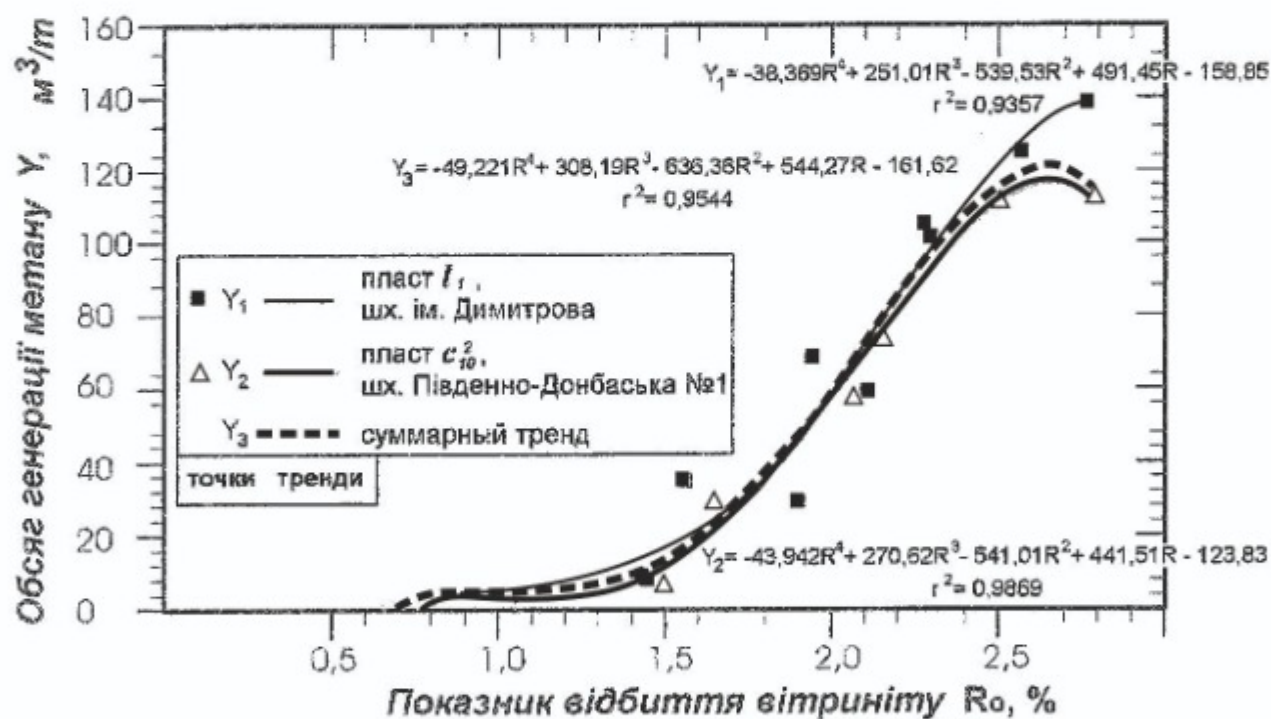


Рис. 1 – Вуглефікаційні тренди, що отримано в результаті штучної вуглефікації проб вугілля з пластів: а) c_2^{10} , шх. Південно-Донбаська № 1; б) l_1 , шх. Димитрова. Показники відбиття вітриніту (R_o , %) геометрізовані у вигляді ізолій



Марки вугілля (ДСТУ 3472-96)	Д	ДГ	Ж	К	Т	А
		Г		ОС		

Рис. 2 – Обсяги генерації метану, що було отримано для досліджених проб вугілля під час процесу штучної вуглефікації

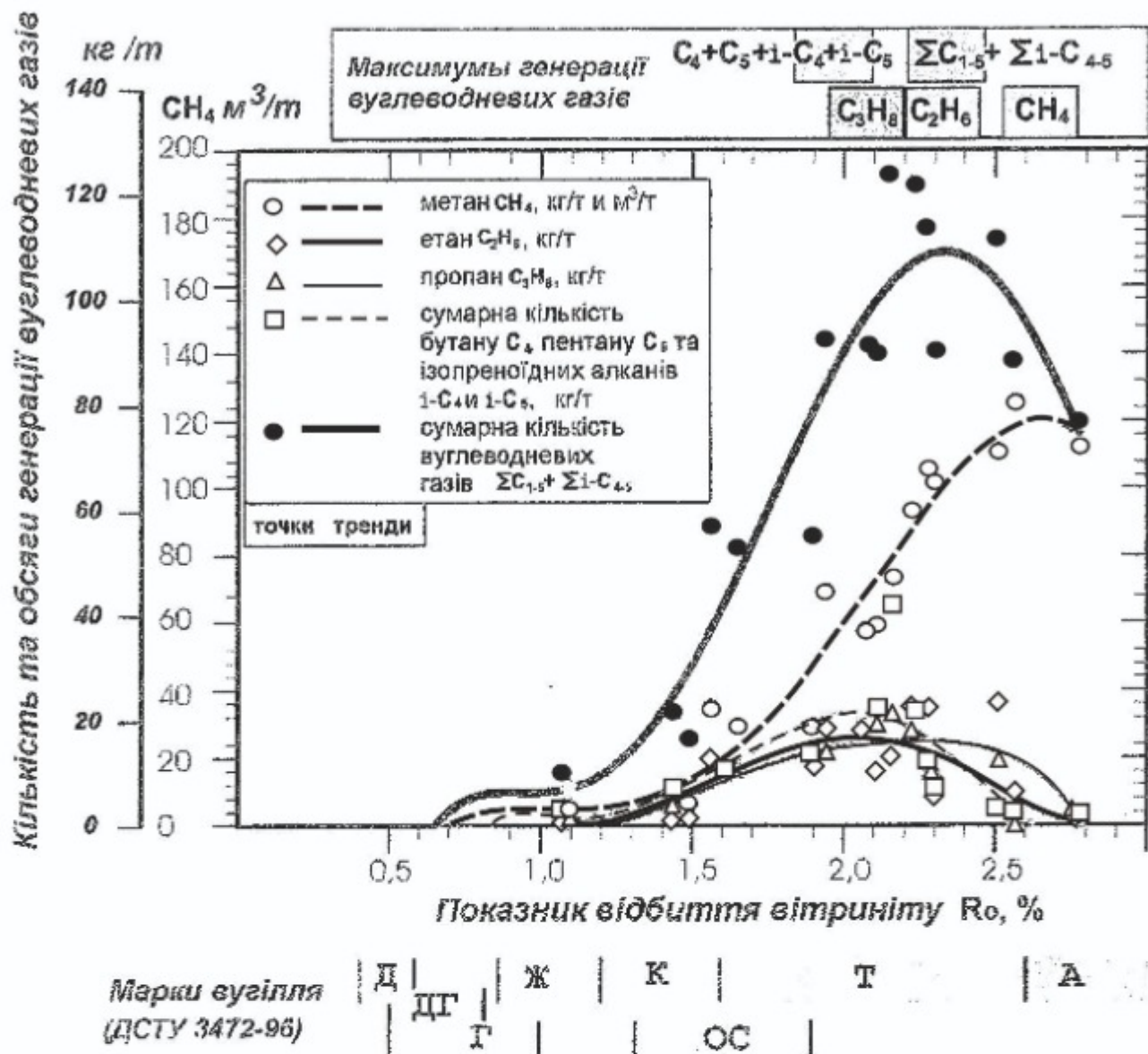


Рис. 3 – Кількість та обсяги генерації вуглеводневих газів, що було отримано для досліджених проб вугілля під час процесу штучної вуглефікації

Слід зазначити, що газові вуглеводні $C_{n>5}$ утворилися в практично незначущих обсягах, тому залишилися поза межами аналізу у цій публікації. Для обох зразків вугілля рідкі вуглеводні (екстракт $C_{n>14}$) практично всі утворилися при температурах 360 °С в експериментах тривалістю 1 добу ($R_o = 1,56 - 1,65 \%$) і в подальшій динаміці перетворень ОР при зростанні ступеню вуглефікації піддалися крекінгу та були основним джерелом для генерації газових вуглеводнів ряду C_2-C_5 . Зіставлення максимумів генерації різних газових ВВ вказує на закономірну тенденцію генерації в процесі вуглефікації спочатку більш високовуглецевих сполук ($i-C_4 + i-C_5 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$), а потім - низьковуглецевих сполук C_3H_8 , C_2H_6 , CH_4 . Судячи з побудованих поліноміальних трендів, подальша термічна деградація ($i-C_4 + i-C_5 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$) та пропану є додатковим джерелом для утворення відносно стійкого етану.

Починаючи з $R_o > 2,1-2,2 \%$ відбувається крекінг етану з утворенням

додаткових обсягів метану. До тих пір, поки генеруються рідкі ВВ ряду $C_{n>14}$, генерація метану - відносно низька. Виходячи з побудованих поліноміальних трендів, різке зростання метаногенерації приходить на середину інтервалу коксівних вугілля ($R_o > 1,5\%$) і продовжується до області переходу пісних вугілля (марка Т) в антрацити (марка А).

Фактичні результати експериментів свідчать, що досліджені пласти генерували метан у обсягах ($112-125\text{ м}^3\text{ CH}_4$ на 1 т вугілля при значеннях $R_o = 2,78 - 2,57\%$), котрі значно перевищують сорбційну ємність вугілля. При цьому варто враховувати, що максимум сумарної генерації газових ВВ приходить на інтервал $R_o = 2,1-2,5\%$ і в перерахунку на обсяг може сягати $175-195\text{ м}^3$ на 1 т вугілля.

Отримані експериментальні результати щодо можливостей генерації вуглеводневих газів вугільними пластами Донбасу будуть використані вкупі з даними щодо зростання показника відбиття вітриніту R_o , як функції глибини, в подальшому моделюванні процесів генерації, міграції та локалізації скупчень вуглеводнів у вугленосній товщі Донбасу.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Barker C.E., Scott A.R., Downey R.A. Coal Bed Methane: from Prospect to Production. - Denver, Colorado: AAPG Annual Convention, 2001. - 195 p.
2. Лукинов В.В. Геологические и технические условия добычи метана на угольных месторождениях бассейна Блэк Ворриер // Геотехническая механика. - 2000. - Вып. 17. - С. 11-15.
3. Привалов В.А. Метан в угленосной толще Донбасса: геологические аспекты генерации, миграции и условия сохранности // Геология і геохімія горючих копалин. - 2002. - № 2. - С. 65-83.
4. Burnham A.K., Sweeney J.J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance // Geochem. Cosmochim. Acta. - 1989. - Vol. 53/10. - P. 2649-2657.
5. Welte D.H., Horsfield B., Baker D.R. Petroleum and basin evolution - Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1997. - 536 p.
6. Лопатин Н.В. Температура и геологическое время как факторы углефикации // Изв. АН СССР. Сер. геол. - 1971. - № 3. - С. 95-106.
7. Штах Э., Маховски М.Т., Тейхмюллер М., Чандра Д., Тейхмюллер Р. Петрология углей. - М.: Мир, 1978. - 556 с.
8. Sachsenhofer R.F., Privalov V.A., Izart A., Elie M., Kortensky J., Panova E.A., Sotirov A., Zhykalyak M.V. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology // International Journ. of Coal Geol. - 2003. - Vol. 55. - P. 225-259.
9. Привалов В.А., Изар А., Саксенхофер Р., Жикаляк Н.В., Панова Е.А. Нефтегазогенерационный потенциал углей Донбасса по результатам термолитической газовой хроматографии // Геолог України. - 2003. - № 3-4. - С. 56 - 59.
10. Привалов В.А., Саксенхофер Р.Ф., Изар А. Генетическая идентификация метана и геологическая природа выбросоопасности угольных пластов Донбасса // Наук. праці ДонНТУ: Серія гірн.-геолог. - 2004. - Вип. 72. - С. 175-184.