

**О ФОРМАХ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАНА В УГЛЯХ**

Розглянуто деякі аспекти питання, присвяченого вивченню різних фазових станів метану та його вмісту у вугільних пластах.

**ABOUT DIFFERENT METHANE'S FORMS IN COALS**

Some aspects of the question devoted to the study of the different phase methane states and it's consist in coal seams.

Общие ресурсы метана в угольных пластах и пропластках угленосных отложений Украины значительно превышают запасы природного газа. Данные о ресурсах шахтного метана, в частности, в Донбассе, основном угольном бассейне Украины, характеризуются большим разбросом и отличаются в 20 раз.

В породах (углях) метан находится в трех состояниях: в виде свободного, сорбированного (связанного) газа и твердого раствора. На современных глубинах работ основное количество метана находится в сорбированном состоянии. Различают формы связи газа с твердым веществом: адсорбцию (связывание молекул газа на поверхности твердого вещества под действием сил молекулярного притяжения), адсорбцию (проникновение молекул газа в вещество без химического взаимодействия и образование «твердого раствора»), хемосорбцию (химическое соединение молекул газа и твердого вещества) и в виде гидратов метана. Основное количество сорбированного породами метана находится в адсорбированном состоянии. С повышением давления газа количество сорбированного метана увеличивается, с повышением температуры – уменьшается. Сорбционная способность углей при данной температуре зависит от давления газа и характеризуется изотермами сорбции.

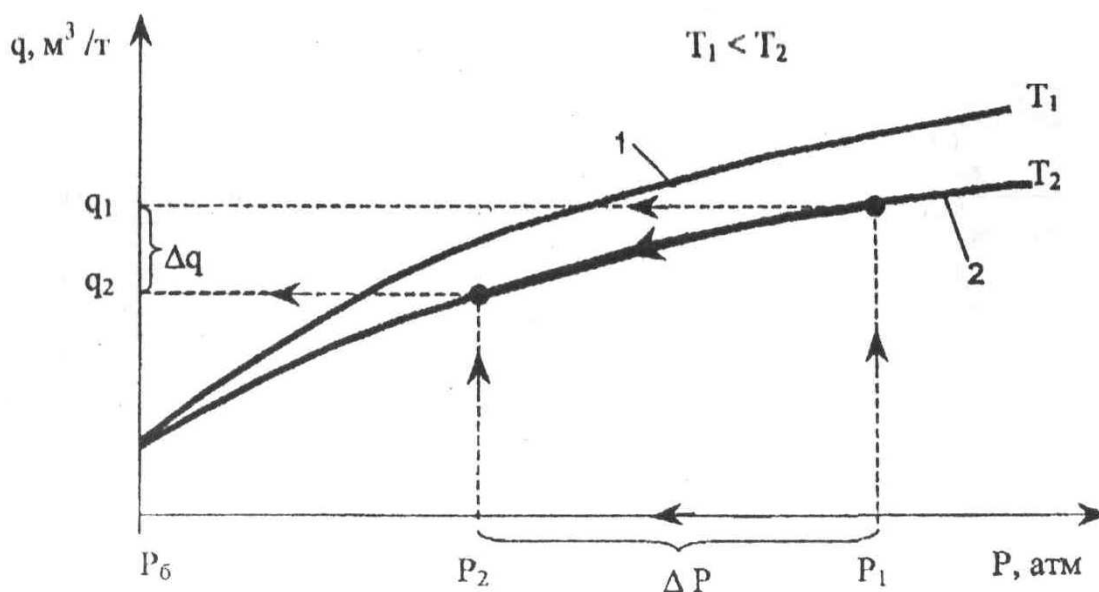
Явление сорбции обратимо. При нарушении равновесного состояния в системе газ-уголь (например, при снижении газового давления) происходит переход газа из сорбированного состояния в свободное. Процесс продолжается до тех пор, пока не наступит новое равновесное состояние в соответствии с кривой газоемкости (рис. 1) [1].

В естественном состоянии угольный пласт находится под большим давлением вмещающих пород. В порах и трещинах пласта устанавливается газовое давление, равное давлению метана, находящегося в свободном состоянии. Ему соответствует определенное количество газа сорбированного углем.

Газовыделение начинает проявляться, как только угольный пласт попадает в зону влияния горных работ, и нарушается равновесие системы газ-уголь и создаются условия, способствующие десорбции газа из угля. В общем случае кривую изменения газовыделений после нарушения равновесного состояния (подработка, надработка, отбойка угля) можно представить в виде кривой (рис. 2).

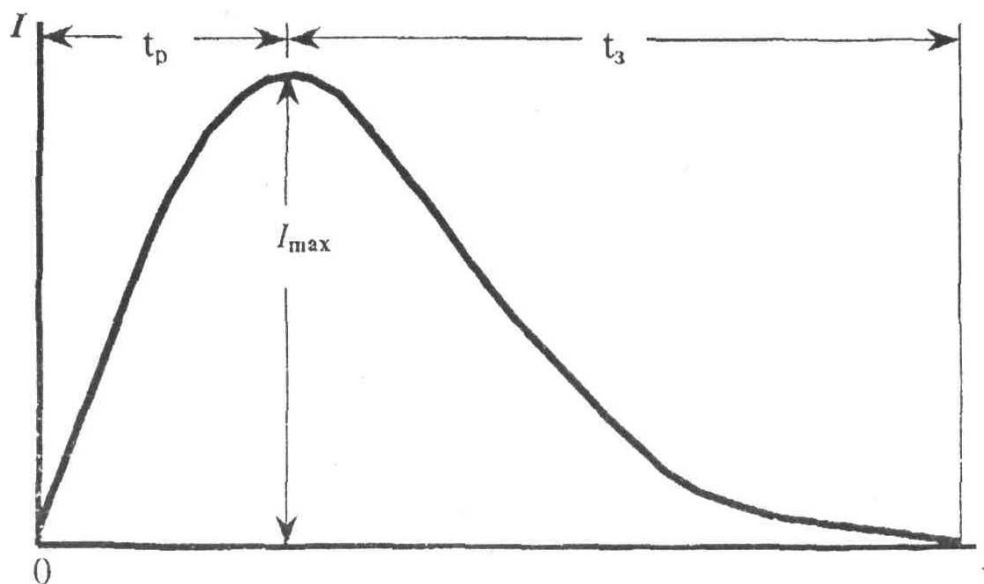
Эта кривая разделяется на две части. После воздействия на равновесие системы газ-уголь вначале, в течение времени ( $t_p$ ), наблюдается рост газовыделения до некоторой величины ( $I_{max}$ ), затем при отсутствии активного воздействия

на равновесие системы – отмечается затухание интенсивности газовыделения во времени.



1,2 – кривые сорбции соответственно при температуре  $T_1$  и  $T_2$ ;  
 $\Delta P = P_1 - P_2$  – изменение давления при нарушении равновесного состояния системы газ-уголь;  
 $\Delta q = q_1 - q_2$  – изменение сорбционной способности угля при изменении давления от  $P_1$  до  $P_2$  при постоянной температуре  $T_2$

Рис. 1 – Графики качественного изменения сорбционной способности углей ( $q$ ) в зависимости от давления ( $P$ ) и температуры ( $T$ ) [1]



$t_p$  – время, в течение которого наблюдается рост газовыделений;  
 $t_3$  – время, в течение которого происходит затухание газовыделения;  
 $I_{\max}$  – максимальное газовыделение

Рис.2 – Характерная кривая газовыделения ( $I$ ) во времени ( $t$ ) после нарушения равновесного состояния системы газ-уголь [2]

Длительность первого периода ( $t_p$ ) зависит от характера и масштабов воздействия на угольный пласт. В конечном итоге он определяется технологией выемки угля. Например, при комбайновой выемке достижение максимума газовыделений происходит за 10-23 мин [2].

Величина максимальной интенсивности ( $I_{\max}$ ) зависит как от начальной газоносности угля, так и от интенсивности выемки и размеров зон воздействия на угольный пласт.

Длительность затухания газовыделений ( $t_3$ ) зависит от свойств угля, технологии его разрушения и условий залегания пластов.

Для создания безопасных условий в горных выработках важное значение имеют все три параметра, характеризующие газовыделения ( $I_{\max}$ ,  $t_p$ ,  $t_3$ ). Обычно соблюдается соотношение  $t_p \ll t_3$ . Например, при отбойке угля буровзрывным способом  $t_p$  составляет менее одной минуты [3], а время затухания процесса десорбции газа с обнаженной поверхности пласта может длиться несколько месяцев.

Основными факторами, определяющими метаноносность угольных отложений, являются степень метаморфизма угля, сорбционная способность, пористость и газопроницаемость, отложений, влажность, геологическая история месторождения, глубина залегания, гидрогеология и угленасыщенность месторождения.

С увеличением степени метаморфизма угля возрастает количество образовавшегося в нем метана (объем образовавшегося метана может в несколько сотен раз превышать объем угля). Сорбционная способность увеличивается с повышением степени метаморфизма угля. Сорбционная способность углей значительно выше, чем пород.

Пористость является одним из факторов, определяющим количество газа, находящегося в веществе в свободном и сорбированном состоянии. Пористость углей месторождений СНГ находится в пределах от 1 до 15 %, пористость пород – от 0 до 60 % (туфы).

В процессе метаморфизма в углях (диапазон от длиннопламенных до антрацитов) образуется от 150 до 250 м<sup>3</sup> метана на 1 т угля. Сохранение метана в угленосных отложениях и соотношение между его количеством в свободном и сорбированном состояниях зависят от температуры, глубины залегания, пористости и других факторов [4].

Сорбционная способность углей увеличивается с повышением их степени метаморфизма. С увеличением температуры сорбционная способность углей уменьшается и при температурах 150-200°C угли полностью теряют эти свойства.

Большие количества газообразного метана при высоких температурах создают в угленосных отложениях весьма высокое газовое давление, под влиянием которого метан устремляется через толщу пород к земной поверхности. В этом случае пласты угля оказываются негазоносными. Вековое движение метана из недр к поверхности и движение воздушных и биохимических газов в обратном направлении привели к образованию в земной коре четырех газовых зон: азотнокислых, азотных, азотнометановых и метановых газов [4].

Газоносность угольных пластов и горных пород на угольных месторожде-

ниях меняется в широких пределах в зависимости от геолого-тектонического строения и возраста месторождения, масштабов угленасыщения разреза, степени катагенеза пород и углей, коллекторских свойств пород, их дислоцированности и множества иных факторов. В результате механического воздействия на угольный пласт происходит дробление не только угольного вещества, но и минеральных включений, которые, на наш взгляд, и, по мнению ряда исследователей, являются природными катализаторами процесса генерации метана угольным веществом.

Образование угля и накопление метана происходило в течение сотен миллионов лет из растительных и органических остатков в сопровождении и при участии воды (водных растворов электролитов) при высоких колебаниях давления и температуры. Физические и структурные особенности углей и пород во многом унаследовали свойства воды и ее молекул с аномальными водородными связями (ВС). В процессе метаморфизма, в соответствии с термодинамическими условиями, произошла литификация углей. Последние приобрели высокую пористость (от  $10^{-10}$  до  $10^{-4}$  м) и сорбционную способность удерживать энергетически на поверхности частиц, стенках пор и трещин за счет ВС молекулы воды и метана. Этому способствовала большая удельная поверхность, в среднем  $200 \text{ м}^2/\text{г}$ , или, другими словами,  $1 \text{ м}^3$  угля может сорбционно удерживать более  $54 \text{ м}^3$  метана, что эквивалентно 55-60 л высокооктанового бензина.

Сорбционно удерживаемая вода и метан представлены в твердом (ледоподобном), жидком и газообразном состояниях в зависимости от удерживающих энергобарьеров. Вода является хорошим растворителем газов. Согласно закону В. Генри растворимость газов прямо пропорциональна росту давления. Так что в естественных условиях с глубиной давление в воде нарастает, и это способствует накоплению и растворению в воде не только метана, но и других газов. Уголь и порода оказываются буквально пропитанными водой и газами, заключенными в пленках между частицами на стенках пор и трещин. Образующиеся сорбционно монослои воды на поверхности частиц, стенках пор и трещин удерживаются с различными энергобарьерами, которые соответственно устанавливаются, отвечая величинам внешних нагрузок от вышеизложенных слоев – толщ грунтов и пород. Внешнюю нагрузку воспринимает не твердая фаза (уголь-порода), а вода с газами в пленках.

Особенно это проявляется при достижении подобными аморфными системами равновесных состояний, т.е. когда все активные центры, способные через ВС удерживать молекулы воды и газа, находятся в скомпенсированном состоянии. Силы, удерживающие первые монослои молекул воды и газа поверхностью частиц, составляют несколько десятков тысяч атмосфер. В последующих монослоях давление постепенно, от слоя к слою, уменьшается до давления внешней нагрузки на рассматриваемой глубине. Получается вроде слоеного пирога из монослоев воды с газом с различными энергетическими потенциалами. В результате действия электростатических сорбционных сил молекулы воды и газа подвержены огромному сжатию, при этом возникает тепловой эффект в виде теплоты сорбционного смачивания-набухания.

Надо подчеркнуть, что при подземных разработках человеку приходится иметь дело с небольшими давлениями в сравнении с вышеупомянутыми сорбционными. Здесь не случайно затронуты протекающие при взаимодействии с водой глинистых грунтов и пород энергетические явления. Последние объединяют и позволяют научно объяснить многие процессы в подобных средах.

Процесс генерации метана в угольном веществе может ускоряться за счет влияния минеральных веществ, являющихся, по сути, катализаторами процесса образования метана. Вероятнее всего, существует ряд таких минералов-катализаторов, которые ранее не исследовались в данном направлении. Поэтому данные об их наличии в угольном веществе, об их фазовом состоянии до и после выброса и их гранулометрическом составе (как следствия деформации горного массива) могут дать новый качественный толчок к пониманию процесса генерации метана угольным веществом в результате техногенного воздействия на горный массив, а также для использования этих данных в разработке новых методов прогнозирования выбросоопасности углей.

С точки зрения изучения газоносности угольных пластов весьма важна оценка роли микро или молекулярных пор в общем объеме порового пространства. В результате выполненных исследований [5] сделан вывод, что учет метана, находящегося в закрытых порах, позволяет уточнить представление о значении газоносности угольных пластов в сторону увеличения. Понимание роли закрытой пористости в пластах угля и в породах вносят существенные коррективы в картину развития внезапных выбросов угля, и его количественные оценки имеют важное значение для прогноза добычи и использования метана угольных месторождений.

Установлено, что к геологическим факторам, которые оказывают влияние на увеличение газоносности угольных пластов и содержания в них свободного метана, относится наличие локальных структур. В таких структурах локальные отклонения газоносности от регионального фона достигают 5-8 м<sup>3</sup>/т, а содержание свободного метана - 20-35 %. Такие участки следует считать наиболее перспективными для первоочередной добычи метана из угольных пластов. К геологическим факторам, которые способствовали дегазации угольных пластов, относятся наличие крупно - и среднеамплитудных разрывов, а также присутствие в непосредственной кровле пластов толщ песчаников. Эти участки наименее перспективны для добычи метана [6].

Отмечено, что газоносность угленосной толщи или отдельных ее слоев во многом зависит от гидрогеологических условий. В Челябинском бассейне водоносными являются угли, песчаники, конгломераты, которые разделены водупорными аргиллитами и алевролитами. Невыдержанность слоев по простиранию, частая перемежаемость, выклинивание и расщепление, многопачечное строение пластов создают условия для гидравлической взаимосвязи отдельных водоносных горизонтов, поэтому вся толща угленосных отложений рассматривается как единый водоносный комплекс со слабыми фильтрационными свойствами (дебит до 2,5 л/с, удельный дебит до 0,8 л/с), коэффициент фильтрации до 0,9 м/сут. Промытость толщи пород создает благоприятные условия для по-

гружения как зоны активного водообмена, так и зоны метановых газов. Близость водоносного горизонта тоже способствует выносу метана из угольного пласта, снижая в нем газовое давление [7].

С целью оценки содержания внутрипластового метана в угольных пластах проведены исследования по определению содержания метана в угольных пластах по ряду шахт Японии с использованием метода «потерянного газа» Горного бюро США. Расчеты производились с использованием уравнений Айери и Дарси. Наибольшие значения получены по уравнениям Айери и наименьшие – по уравнениям Дарси. Наиболее достоверные величины дает уравнение Айери, хотя по некоторым образцам его применение в методе представляется невозможным. Таким образом, оценка «потерянного газа» целесообразна с использованием уравнений Айери. Если на начальной стадии возможно повторное измерение объемов десорбированного газа, значения оказываются приблизительно равными значениям по уравнению Айери [8].

В выработанном пространстве отмечается интенсивный процесс выделения метана из горючей массы угленосного массива зоны САСТ (глубина залегания зоны от поверхности 695-600 м), который устремляется в выработанное пространство лавы. На этом же участке трассы зонда в области влияния очистных работ в зонах неполного развития трещин и малых расслоений (глубина 600-385 м) интенсифицируются процессы образования метана и воды, которые, оставаясь в местах их формирования, развивают пористость угленосного массива.

Результаты зондирования угленосного массива методом пассивной магнитно-резонансной локации недр в пространственно-временных координатах еще раз со своей стороны подтвердили обоснованность постулатов о формировании молекул метана и воды при промышленном метаморфизме горючей массы угля и адекватность параметров физико-химических моделей, положенных в основу теории термодинамики угленосного массива. Следует отметить, что теория термодинамики угленосного массива разрабатывалась практически на протяжении XX ст. [9].

С целью оценки времени образования опасных концентраций метана в замкнутых объемах рассмотрен процесс истечения метана из угля в замкнутый резервуар с учетом явлений диффузии и фильтрации. Дан асимптотический анализ решения поставленной задачи. Получено выражение для времени достижения опасной концентрации метана в замкнутом объеме в зависимости от параметров системы ископаемый уголь-метан [10].

Изучено влияние положения очистного забоя на размеры зоны обработки пласта гидродинамическим воздействием. Представлены результаты исследования изменения свойств угля при помощи ЯМР после гидродинамического воздействия на угольный пласт [11].

Выполненные исследования показывают, что данный вопрос требует дальнейшего скрупулезного изучения, причем на атомномолекулярном уровне с привлечением новейших средств и оборудования.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Антощенко Н.И. Метан в угольных пластах / Н.И. Антощенко, В.Д. Шепелевич. - Алчевск: ДГТУ, 2006. - 268 с.
2. Колесов О.А. Взрывные работы в шахтах, опасных по внезапным выбросам / О.А. Колесов, В.И. Стикачев. - К.: Техніка, 1987. - 167 с.
3. Гюльмалиев А.М. Расчет метаноносности по петрографическим характеристикам углей и условиям залегания угольных пластов / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. - 2006. - №2. - С. 37-46.
4. Карпов Е.Ф. Природные опасности в шахтах, способы их контроля и предотвращения / Е.Ф. Карпов, Ф.С. Клебанов, Б.Фирчанек. - М.: Недра, 1981. - 471 с.
5. Артеменко Т.К. О выбросах угля, породы, соли, газа в подземных выработках // Технополис. - 2004. - №2. - С. 30-32.
6. Приходченко В.Ф. Влияние геологических факторов на изменение газоносности угольных пластов / В.Ф. Приходченко, Ю.Н. Нагорный, С.Ю. Приходченко // Геология угольных месторождений: Международный научный тематический сборник. - Вып. 13. Урал. гос. горно-геолог. акад. - Екатеринбург: Изд-во УГГГ. - 2003. - С.304-307.
7. Насыров А.У. Влияние геологических факторов на газоносность Челябинского угольного бассейна // Осадочные бассейны: закономерности строения и эволюции минерагения. - Екатеринбург: Изд-во ИГиГ УрО РАН. - 2001. - С. 86-88.
8. Менжулин М.Г. Фазовые переходы на поверхностях трещин при разрушении горных пород // Докл. АН (Россия). - 1993. - 328, № 3.- С. 305-307.
9. Андреев М.А. Тайны кладовых подземного царства // Энергия инноваций. - 2005. - № 2-3. - С. 24-29.
10. Алексеев А.Д. Оценка времени образования опасных концентраций метана в замкнутых объемах / А.Д. Алексеев, Э.П. Фельдман, Т.А. Василенко, Н.А.Калугина, Г.П. Стариков // Материалы XVI Международной конференции «Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках». - Крым, Алушта, 18-24 сентября 2006 г. - С.7-9.
11. Житленок Д.М. Влияние положения очистного забоя на размеры зоны обработки пласта гидродинамическим воздействием / Д.М. Житленок, К.К. Софийский, Д.П. Силин, Г.П. Стариков, Е.А. Воробьев // Материалы XVI Международной конференции «Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках». - Крым, Алушта, 18-24 сентября 2006 г. - С. 109-111.