

Наблюдения, выполненные в шахтных выработках Западного Донбасса, Красноармейского, Селезневского, Донецко-Макеевского, Центрального геолого-промышленных районов позволили отработать методические подходы для качественного описания напряженного состояния нарушенного породного массива. Основными задачами таких работ было установление связей между параметрами деформаций выработок и регистрируемым в выработках полем. При этом было доказано, что на участках с зафиксированными изменениями параметров деформации выработок (по высоте, ширине) отмечаются соответствующие изменения уровня регистрируемого поля. Наибольший объем наблюдений по исследованию связи уровня ЕИЭМПЗ и изменений параметров выработок выполнен в Павлоградско-Петропавловском районе (шахты «Днепровская», «Юбилейная» и др.) и Красноармейском (шх. «Горняк»).

Предприняты были попытки установления связи между проявлениями динамических явлений и уровнем наблюдаемого поля. При этом, рассматривались ситуации на участках выше границы зоны метановых газов (шх. «Героев Космоса», «Юбилейная» и др. в Западном Донбассе) и на участках шахтного поля, залегающих значительно глубже верхней границы зоны метановых газов (шх. им. А.Ф. Засядько, Донецко-Макеевский геолого-промышленный район). На фрагментах участков шахтных полей, или отдельных выработок в пределах которых отмечались проявления динамических явлений отмечалось возрастание уровня регистрируемого ЕИЭМПЗ.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посудиевский А.Б., Саломатин В.Н., Михалев А.К., Стовас Г.М. А. с. № 1382221. Способ обнаружения разрывных нарушений на угольных месторождениях. Б.И. № 10, 1988.
2. Посудиевский А.Б., Белый И.С., Стовас Г.М. А. с. № 1766182 Способ обнаружения геодинамических зон в массиве горных пород. Б.И, № 1, 1993.
3. Белый И.С., Кириченко В.Я., Стовас Г.М., Шмиголь А.В. ДП № 8085 Способ выявления геодинамических зон в массиве горных пород. Б.И. 1995.

УДК 622.023.623:622.411.332:618.2

Д-р техн. наук С.И. Скипочка,  
д-р техн. наук Т.А. Паламарчук  
(ИГТМ НАН Украины)

#### **МЕХАНИЗМЫ МЕТАНОГЕНЕРАЦИИ В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ**

Розглянуто деякі аспекти механізму генерації метану у вугільних пластах.

#### **METHANE GENERATION'S MECHANISM IN THE COAL'S STRATUM**

The some aspects methane generation's mechanism in the coal's stratum are consider.

Анализ имеющегося отечественного и зарубежного опыта извлечения метана из угольных месторождений, проводимых научных исследований по этим вопросам и их результатов показал, что в условиях нашей страны с ее громад-

ными ресурсами угольного метана, их недостаточной разведанностью, большим разнообразием горно-геологических условий разрабатываемых и выявленных метаноугольных месторождений, различными геологическими характеристиками газоносных угольных пластов, их физико-механическими и коллекторскими свойствами, решение таких задач может и должно осуществляться на основе разработки и реализации специальной научно-технической программы, предусматривающей, в том числе, проведение комплекса фундаментальных исследований по ряду недостаточно изученных вопросов [1].

Вопросам обоснования механизма образования метана в угольных пластах в последнее время уделяется много внимания, как в работах отечественных, так и зарубежных исследователей.

Предлагается в порядке обсуждения обобщенная гипотеза генезиса метана в углеродном массиве, опирающаяся на известные результаты научных исследований; гипотеза базируется на следующих основных научных положениях образования метана: вследствие биогенного метаморфизма, вследствие разрушения угля на молекулярном уровне в процессе метаморфизма минералов и вещества, вследствие флюидных потоков при их движении из мантии в верхние слои литосферы [2].

На основе исследований взаимосвязи между метаморфизмом угля, распределением и аккумуляцией метана в угольных пластах определено, что различные типы угля и степени их метаморфизма имеют различное влияние на образование, перемещение и аккумуляцию метана в угольных пластах. Метаморфизм угля играет главную роль в распределении и аккумуляции метана, в образовании и эволюции пор и в перемещении метана в угольных пластах. Рассматриваются вопросы влияния метаморфизма высококачественного угля на формирование и аккумуляцию, а также предложения по разведке и развитию добычи метана в этом районе [3].

Относительную роль и количественный вклад рассмотренных процессов в формирование газовых скоплений можно оценить только с учетом конкретных геодинамических ситуаций, определяющих генетическую типизацию метанообильных зон [4].

Это положение подтверждается исследованиями, проведенными в бассейне Nowa Ruda, расположенном на юго-востоке Нижней Силезии. Значительное количество газа (в основном метана и углекислого газа) находится и в углесодержащих формациях бассейна. Изменчивость содержания углекислого газа связана с геологической структурой и тектоникой месторождения, также как и происхождение газов. Содержание углекислого газа в общем объеме газов используется для характеристики распределения метана в месторождении [5].

Наиболее распространенные представления о генезисе метана угольных месторождений заключаются в том, что его образование непосредственно связано с процессами метаморфизма угольного вещества, которое в концентрированном виде слагает угольные пласты и пропластки, при этом образующийся газ полностью сорбируется углем. Вместе с тем в последние годы появились публикации с иными взглядами на происхождение угольного метана и форми-

рование метаноугольных месторождений. Общеизвестен факт, что при внезапных выбросах угля и газа количество метана, выделяющегося из выброшенного угля значительно, иногда на порядок, превышает природную метаносность выбросоопасных пластов и не может быть объяснено выделением десорбированного газа. В работе [6] обосновывается точка зрения, что дополнительное газовыделение при внезапном выбросе можно объяснить образованием метана из появившихся при разрушении угля свободных метильных групп.

Авторы выдвигают предположение, что внезапные и обыкновенные метановыделения имеют единую механохимическую природу, а их источником является алифатическая составляющая угольного вещества, деструктурирующаяся вследствие релаксации напряжений 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.

Проведенные исследования позволили выдвинуть гипотезу об образовании метана угольных месторождений путем термического катализа на металлических катализаторах и на соединениях некоторых металлов (ванадий, железо, кобальт, никель) [7].

На основе результатов большого комплекса теоретических, лабораторных и шахтных исследований был установлен ряд новых параметров этого явления на молекулярном и надмолекулярном уровне. Впервые описан теоретически и подтвержден экспериментально характер взаимодействия газа и угольного вещества с образованием твердых газоугольных растворов, зарегистрированный как научное открытие [8, 9].

С помощью новых, созданных в ИПКОН РАН, методов микроструктурных исследований газонасыщенного угольного вещества установлены формы связи метана с углем, определены закономерности трансформации микро- и макроструктуры газоносных углей в зависимости от степени метаморфизма угля, горного и газового давлений. Установлена закономерность изменения энергетических барьеров при диффузии метана в межмолекулярном пространстве угольного вещества [10].

К сожалению, следует отметить существенное замедление в последние годы фундаментальных исследований по указанным вопросам.

В частности, не получили должного развития теоретические и экспериментальные исследования по установлению форм существования метана в угольном веществе (в свободном, адсорбированном и абсорбированном состоянии) и их пропорций в зависимости от геологических и петрографических характеристик угольных пластов, глубины залегания и ряда других факторов, оказывающих существенное влияние на степень газоотдачи пластов угля.

В работе [11] представлены уточненные данные о распределении метана по формам существования в углях средних стадий метаморфизма на глубинах свыше 800 м, ранее обоснованные в работе [9] (табл. 1).

Таблица 1 – Данные о распределении метана по формам существования в углях средних стадий метаморфизма

Локализация метана в угле	Форма существования метана	Количество метана, %
1. Внутри макропор, микротрещин и других дефектов сплошности угля в природных условиях	Свободный	2-12
2. На угольных поверхностях природных пор и дефектов сплошности, межблочных промежутках (включая объемное заполнение переходных пор и макроскопических дефектов)	Адсорбированный	8-16
3. В межмолекулярном пространстве угольного вещества	Твердый углеметановый раствор	7-85
4. В дефектах ароматических слоев кристаллитов	Химически сорбированный метан	1-2
5. Внутри клатратоподобных структур	Твердый раствор внедрения	1-3

Авторы работы [12] считают, что «более вероятно участие метана в составе метастабильно изменяющегося угля в виде сорбированной и молекулярно-связанной форм». Ими предложена следующая предварительная оценка распределения форм метана в донецких углях основных групп метаморфизма (табл. 2).

Таблица 2 – Оценка распределения форм метана в донецких углях основных групп метаморфизма

Форма нахождения метана в углях	Группы стадий метаморфизма		
	2Г-3Г	4Ж, 5К, 6ОС	7Т-10А
Свободный	20-30	5-10	5-15
Адсорбированный	15-25	25-45	15-30
Абсорбированный	10-20	48-15	10-20
Клатратный	30-20	10-20	5-10
Молекулярно-связанный	5-15	15-30	20-40

Знание распределения форм существования метана в угле конкретных месторождений имеет не только научное, но и большое практическое значение в связи с тем, что структура системы «уголь - метан» определяет прочность связей ее элементов в угольном веществе, следовательно, и выбор способа ее деструкции при решении вопросов дегазации угольных пластов и извлечения содержащегося в них метана. Это объясняется тем, что энергия активации разрушения этих связей изменяется в широком диапазоне величин. Так, энергия активации разрыва Ван-дер-Ваальсовых сил ( $E_{\text{вв}}$ ) равна примерно 8 кДж/моль, водородных связей ( $E_{\text{н}}$ ) - 16-40 кДж/моль, а энергия диссоциации межатомных связей внутри молекул угольного вещества ( $E_{\text{м}}$ ) составляет 240-320 кДж/моль [13]. Исследованиями В.А. Бобина (ИПКОН РАН) [10, 13] установлено, что в условиях длительного все-

стороннего сжатия матрицы (скелета) угольного вещества, когда реализуются условия плотной упаковки молекул сорбата (метана) в микропорах, их взаимодействие с угольным веществом характеризуется взаимным отталкиванием. При разгрузке угольных пластов от горного давления за счет накопленной в микропоре потенциальной энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата происходит разрыв межатомных связей в структуре угольного вещества.

Приведены результаты исследования структурно-химических преобразований органической массы углей (ОМУ) в зонах выбросоопасных и неопасных геологических нарушений, а также «бешеной муки» методами ИК- и ЭПР-спектроскопии и взаимосвязи указанных преобразований с метановыделением при ведении горных работ [14].

Показано, что в условиях дефицита водорода механохимические преобразования атомно-молекулярной структуры ОМУ под воздействием тектонических сил и механических напряжений технологического происхождения переводят структуру углей в состояние активации, при котором возможно развитие процессов деструкции межатомных связей ОМУ по свободно-радикальному механизму с образованием газовой фазы составляющих сущность явления «внезапный выброс угля и газа».

Сущность механохимической концепции выбросоопасности угольных пластов сводится к следующему:

1. Механические силы тектонической природы, воздействующие на угольные пласты при формировании геологических нарушений, как правило, в режиме сдвига под давлением, вызывают в органическом веществе углей механохимические реакции, в результате которых изменяются химический состав и структура углей на атомно-молекулярном уровне.

2. Действие указанных сил не изменяет направленность метаморфических преобразований органической массы углей, а лишь вызывает их интенсификацию и создает аномалии (зоны) в угольных пластах повышенной степени метаморфизма.

3. В большинстве случаев в этих аномалиях разрываемые в ходе механохимических реакций межатомные связи стабилизируются атомарным водородом, атомно-молекулярная структура при этом переходит в устойчивое состояние, о чем свидетельствует уменьшение в структуре концентрации неспаренных электронов (ПМЦ). Геологические нарушения с такой структурой не опасны по выбросам.

4. В значительно более редких случаях, а именно при дефиците атомарного водорода, стабилизации разорванных связей не происходит, и органическая масса углей переходит в состояние активации, сохраняющееся длительное время, о чем свидетельствует повышение концентрации ПМЦ. Геологические нарушения с такой структурой опасны по выбросам.

5. Для диагностики (прогноза) выбросоопасных геологических нарушений наиболее эффективным является метод ЭПР.

6. Воздействие сил горного давления на органическое вещество углей, находящееся в состоянии активации, в призабойных областях реализующееся, как

правило, в режиме сдвига под давлением, возбуждает механохимические реакции деструкции межатомных связей с образованием газовой фазы, в основном метана, – выброс угля и газа.

Твердым остатком реакций является "бешеная мука", глубокие структурные и химические отличия которой от исходного угля уверенно обнаруживаются физико-химическими методами.

В работе [15] предложен возможный механизм образования метана. Предполагается, что для образования метана в угле необходимо и достаточно, чтобы действовали топливный элемент и электролиз во взаимной связи. Уголь в этом механизме является носителем энергии.

В ИГТМ НАН Украины на основе принципа неопределенности Гейзенберга предложен механизм генерации метана из углерода и водорода путем физико-химических реакций на поверхностях трещин, образовавшихся под влиянием аномальных сил техногенного происхождения. Такой подход к роли современного образования метана позволяет объяснить процессы возникновения аномальных газодинамических явлений в угольных шахтах и научно обосновать газовый потенциал угольных месторождений при подсчете реальных запасов метана.

Таким образом, предложена физико-химическая модель генерации метана, позволяющая по-новому представить сложный процесс его образования в определенных горно-геологических условиях углепородного массива. С одной стороны – это образование метана в процессе долговременной природной углефикации исходного органического вещества по всем стадиям метаморфизма, а с другой стороны – это 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 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.

Некоторыми исследователями явление техногенной генерации воды и метана углегазовым массивом рассматривается на одно из природных свойств трансформации макромолекул угольного вещества.

Угольное вещество, как природный агрегат, в основном представлен тремя химическими элементами: углеродом, водородом и кислородом. Известно, что с ростом давления и температуры оно изменяет структуру, текстуру и вещественный состав. При длительных стадиях метаморфизма это привело к концентрации углерода. Одновременно шло отторжение водорода и кислорода, которые образовывали  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  и другие соединения. Преобразование ископаемой органики развивалось за счет процессов деметанизации, дегидратации и декарбоксилирования.

По мере роста степени метаморфизма содержание углерода в углеводородах угольного генезиса возрастает с 48 % до 96 %, содержание кислорода уменьшается с 48 % до 0 %, а водорода изменяется в пределах 6,5-1,5 %. В процентном

соотношении это 48:48:5 (углерод: кислород: водород) или в соотношении грамм-атомов 4:3:5. Для образования угля с техническим анализом: углерод – 92,5; кислород – 2,8; водород – 4,7 атомарное значение составит 45:1:27. Очевидно, что наиболее изменяемым компонентом системы является водород.

Энергия разрыва связей в природе обеспечивается совокупным изменением значений давления  $E_p \cdot \Delta(P \cdot V)$  и температуры  $E_T \cdot C(k \cdot \Delta T)$ . Изменение физических, физико-химических свойств угольного вещества и целостности угольного пласта как геологического тела возможно за счет изменения преимущественно силовой составляющей. При этом интенсивность преобразования возрастает при колебательном изменении давления. Это сопровождается изменением плотности угля, накоплением следов упругого и пластического деформирования, актов разрушения. Колебание давления в системе уголь-газ выводит адсорбционные центры (парамагнитные поверхностные центры) из работы по удержанию атомов химических элементов в радикальных группировках макромолекул угольного вещества. Аналогичный эффект "пассивации" поверхностных центров регистрируется при колебании температуры и изменении чистоты поверхности (например, путем изменения степени разрежения или вакуумирования). Состояние поверхности угольного вещества при периодическом изменении нагрузки было исследовано в лабораторных условиях.

Изучению особенностей и физико-механического состояния природной системы «уголь-газ» в качестве коллектора метана посвящены работы многих исследователей [14].

Фундаментальное значение при этом имеют исследования процесса трансформации структуры угольного вещества (УВ) и изменения его свойств как природного наноматериала для определения механических, физико-химических и динамических свойств углей.

Под влиянием горных пород трансформация УВ происходит на двух уровнях: микроскопическом и макроскопическом [16]. При заданных внешних условиях микроскопические изменения определяют макроскопические физико-химические и физико-механические свойства УВ.

Природный уголь представляет собой осадочную породу, в состав которой входят неорганические кристаллические минералы и органические углесодержащие мацералы. Вещество угля на молекулярном уровне состоит из двух взаимно связанных частей: ядер (кристаллитов), являющихся зачатками кристаллических углесодержащих структур, и боковой бахромы, состоящей из кислородсодержащих групп. Кристаллиты обладают структурой графита и сближаются при этом на расстояние около  $3,5 \cdot 10^{-8}$  см. Толщина кристаллитов составляет около  $(1-5) \cdot 10^{-7}$  см. Боковая бахрома соединяет между собой упорядоченную часть УВ и выполняет роль перемычек, связывающих первичные элементы между собой, а кристаллиты придают жесткость и скрепляют всю систему [16].

Полученные результаты позволили сформулировать следующие основные положения теории структурной трансформации газонасыщенных УВ [17]:

– микросорбционное пространство УВ представляет собой совокупность микросорбционных подпространств, заполняемых соответствующими сорбатами (газами);

– тип микропоры (т.е. ее способность эффективно поглощать сорбат при определенных геометрических размерах) определяется характерным размером поглощаемых в ней молекул сорбата;

– структурный параметр сорбента  $n$  определяет не только геометрию микропористого сорбционного пространства, но и характеризует оптимальные условия для сорбции газа при заданных термодинамических условиях;

– первичным элементом микроструктуры УВ является сорбционная частица, представляющая собой объемную структуру размером менее 1 мкм и включающая в своем объеме порядка  $10^{18}$  микропор на 1 г угля;

– тип элемента макроструктуры УВ определяется соответствующим диффузионным параметром кинетики десорбции, а соответствующие дифференциальные теплоты сорбции имеют постоянное значение;

– структурная трансформация газонасыщенного УВ происходит за счет высвобождения аккумулированной в микропорах потенциальной энергии отталкивания молекул сорбата; при этом соотношение между структурным  $n$  и энергетическими  $E$ ,  $\beta$  параметрами первичной и формирующихся структур не изменяется;

– газонасыщенное угольное вещество представляет собой полидисперсный микропористый саморегулирующийся наноматериал, способный к соответствующим изменениям своей структуры при изменении внешних воздействий.

В настоящее время нами продолжаются исследования методами ЯМР, ЭПР, рентгеноструктурного анализа по дальнейшему изучению механизма образования метана и особенностей структуры угольного вещества.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурьянов В.В. О развитии фундаментальных исследований по проблеме извлечения метана из газоносных угольных месторождений / В.В. Гурьянов, К.Н. Трубецкой // Геотехническая механика. – Днепропетровск. – 2006. – № 67. – С. 26 – 32.

2. Ногин С.Р. Проблемы управления газодинамическими явлениями / С.Р. Ногин, М.К. Дурнин // Международная научно-техническая конференция «Научное развитие технологий разработки и использования минеральных ресурсов». Сборник научных статей. – Новокузнецк: Изд-во СибГИУ. – 2002. – С. 131 – 134.

3. Fang Ai-min. Влияние геологических процессов на образование и аккумуляцию метана на примере провинции Qinshui Китай / Fang Ai-min, Hou Quan-Lin, Lei-Jio-jin, Li Ji-liang, Vang Lu-wu, Hu Ai-mei // Geol. J. China Univ. – 2003. – 9. – № 3. – С. 378 – 384.

4. Труфанов В.Н. Закономерности формирования и генетические типы природных метанообильных зон в метанугольных месторождениях / В.Н., Труфанов, М.И. Гамов, Н.В. Грановская, В.Г. Рылов, Ю.Г. Майский // Горн. инф.-анал. бюл. - М.: МГГУ. -2004. - № 97. - С. 142–149.

5. Фейт Г.Н. Энергетическая модель развития геомеханических и физико-химических процессов при возникновении газодинамических явлений в угольных пластах / Г.Н.Фейт, О.Н. Малинникова // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках. - Симферополь: Таврич. нац. ун-т. - 2007. - С. 295–300.

6. Малинникова О.Н. Условия образования угля при разрушении // Горный информационно-аналитический бюллетень. - М.: МГГУ. - 2001. - № 5. - С. 95–99.

7. Крейнин Е.В. К вопросу о происхождении метана угольных месторождений и способах его добычи: новая информация / Е.В. Крейнин, Л.К. Силвестров // Уголь. - 2004. - №. 7 - С. 55.

8. Айруни А.Т. Теория и практика борьбы с рудничным газом на больших глубинах. - М.: Недра, 1981. - 335 с.



9. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. - М.: Наука, 1987. - 310 с.
10. Бобин В.А. Сорбционные процессы в природном угле. - М.: ИПКОН СССР, 1987. - 135 с.
11. Малышев Ю.Н. Фундаментально-прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Ю.Н. Малышев, К.Н. Трубецкой, А.Т. Айруни. - М.: Изд-во Академии горных наук, 2000. - 519 с.
12. Кирюков В.В. Наноструктуры ископаемых углей – генераторы и коллекторы метана / В.В. Кирюков, О.А. Куш, В.Н. Новикова // Геотехническая механика. - Днепропетровск: ИГТМ НАНУ. - 2005. - № 53. - С. 65-72.
13. Бобин В.А. О свойствах каменного угля как природного наноматериала // Горный журнал. - 2005. - № 4. - С. 27-30.
14. Фролков Г.Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г.Д. Фролков, А.Г. Фролков // Уголь. - 2005. - №2. - С. 18-21.
15. Протасов. Ю.И. Возможный механизм образования метана // Известия вузов. Горный журнал. - 1993. - № 8. - С. 1-2.
16. Ван Кревелен Д.В. Наука об угле / Д.В. Ван Кревелен, Ж. Шуер. - М.: Госгортехиздат, 1960. - 238 с.
17. Гольдштейн Р.В. Структура разрушения (условия деформирования, эшелоны трещин) / Р.В. Гольдштейн, Н.М. Осипенко. - М.: Изд-во ИПМ АН СССР, 1978. - 215 с.

### **УДК 642.411.322:533.15**

Д-р техн. наук С.П. Минеев, канд. техн. наук А.А. Прусова,  
канд. техн. наук М.Г. Корнилов (ИГТМ НАН Украины),  
канд. техн. наук А.А. Рубинский (МакНИИ)

### **ДАВЛЕНИЕ АДСОРБИРОВАННОГО МЕТАНА В УГОЛЬНОМ ПЛАСТЕ**

Визначено залежність для розрахунку тиску адсорбованого метану у вугільному пласті, що враховує міжмолекулярні взаємодії в системі «метан-вугілля». Проведені чисельні розрахунки та встановлені закономірності зміни тиску адсорбованого метану у вугільному масиві.

### **PRESSURE OF THE ADSORBED METHANE IN A COAL LAYER**

Dependence for the calculation of pressure of the adsorbed methane in a coal layer, taking into account intermolecular cooperation's in the system «methane-coal» is defined. Numerical calculations are conducted and conformity to the law of change of the adsorbed pressure of methane in a layer at the increase of degree of filling of pores by gas is set.

По данным многочисленных исследований [1-4], основной резервуар запасов метана в угольном массиве составляет сорбированная газовая фаза, являясь тем самым одним из определяющих факторов, характеризующих газодинамическое поведение и степень газоотдачи массива при нарушении его равновесного состояния. Поэтому физическая корректность описания неравновесных сорбционных процессов в многофазной угольной среде в настоящее время особо актуальна в научно-технических разработках, связанных с предотвращением газодинамических проявлений горного давления при ведении горных работ, а также с промышленной добычей шахтного метана. При исследовании механизма и условий нарушения сорбционного равновесия в угольном пласте, особенно приводящих к развязыванию газодинамических явлений, первостепенное значение имеет такое физическое понятие, как давление адсорбированного углем метана и методика его расчета.