

УДК 622.831:642.411.322:533.15

Оценка возможности импульсного выделения сорбированного метана из угольного пласта*

Рассмотрена методология оценки развития процесса повышения концентрации метана до опасной в забое выработки при ведении горных работ. Особое внимание уделено импульсному выделению газа из пласта. Показана возможность реализации цепного процесса спонтанного выделения метана из угольного массива в забой, который происходит за счет самопроизвольного перехода в призабойной части пласта сорбированного газа в свободный.

Ключевые слова: метан, угольный пласт, забой, сорбированный газ, импульсное газовыделение, выработка.

Контактная информация: sergmineev@gmail.com

В современных угольных шахтах при ведении горных работ большую опасность представляет возможность взрывов метана и пыли. Как известно, возникновение взрыва предполагает повышенную концентрацию метана и источник его воспламенения. Причем до взрыва существует некоторый «инкубационный период» его созревания [1]. За этот период концентрация метана в забое поднимается от безопасной до взрывоопасной из-за ряда причин. По мере ее повышения выше допустимой Правилами безопасности, но не достигшей критической, т. е. взрывоопасной, как правило, начинают применять различные меры, которые в дальнейшем часто исключают аварийную ситуацию. Однако иногда концентрация метана резко увеличивается в 1,5–2,5 раза и выше, т. е. становится взрывоопасной. Причины такого резкого увеличения количества газа в забое – суфляры, реализация газодинамического явления или импульсного газовыделения другой природы.

Существует несколько гипотез возможности значительного газовыделения в забой: обрушение основной кровли, в том числе со значительным выдавливанием метана в выработку из куполов и полостей расслоений в кровле или из выработанного пространства; выделение метана за счет самопроизвольного интенсивного перехода в призабойной части пласта сорбированного газа в свободный и др. Кроме того, возможны значительные дополнительные скопления метана у рабочего органа комбайна, в нишах и др.

Рассмотрим условия, при которых возможна реализация импульсного механизма значительного выделения метана из угольного пласта за счет спонтанного перехода большого объема сорбированного газа в свободный.

При ведении горных работ достаточно серьезный вопрос – прогнозная оценка газодинамического поведения углепородного массива, насыщенного свободным и сорбированным метаном. Причем сорбированная газовая фаза, по данным многочисленных исследований [2–7], составля-



С. П. МИНЕЕВ,
доктор техн. наук
(ИГТМ им. Н. С. Полякова
НАН Украины)



А. А. ПРУСОВА,
канд. техн. наук
(ИГТМ им. Н. С. Полякова
НАН Украины)



А. А. ПОТАПЕНКО,
канд. техн. наук
(ГП «ДУЭК»)



В. Н. КОЧЕРГА,
инж.
(МакНИИ)

* В порядке обсуждения.

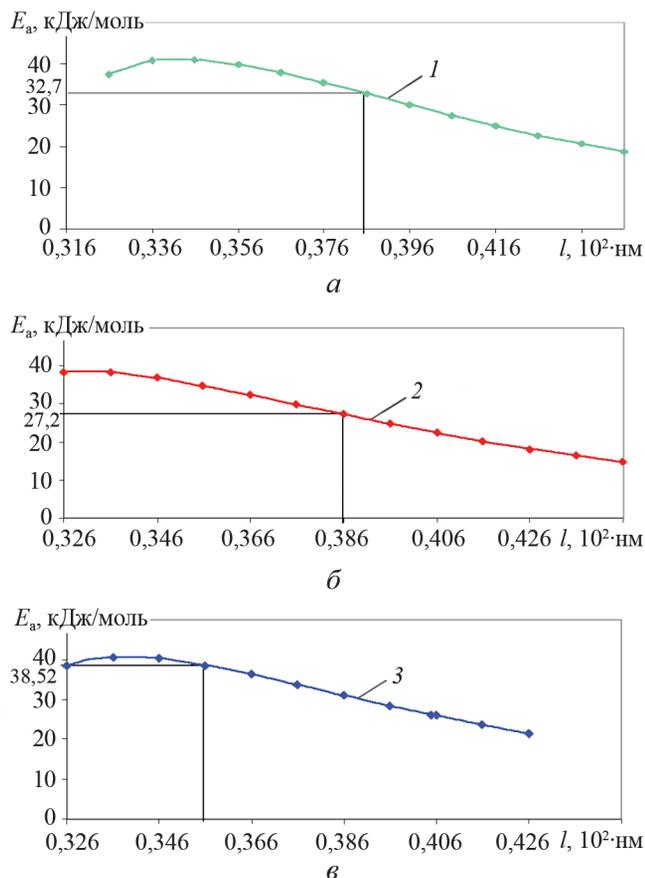


Рис. 1. Расчетная зависимость энергии активации диффузии метана E_a в межпоровом пространстве угля от межслоевого расстояния l в структуре угля с содержанием углерода: а – 87,70 %; б – 89,10 %; в – 91,26 %; 1; 2 и 3 – $E_a^э$ составляет 31,9; 25,9 и 29,2 кДж/моль, где $E_a^э$ – экспериментальные данные, установленные в работе [10].

ет основной резервуар газа в угле и тем самым является определяющим фактором в развязывании газодинамических проявлений горного давления при нарушении равновесного состояния углепородного массива. Поэтому в основе газодинамического поведения трехфазного массива – физический процесс, связанный с нарушением сорбционного равновесия в угольном пласте [6]. Систему сорбированный метан–угольный пласт можно рассматривать как термодинамическую, характеризующуюся обменом энергией как внутри системы, так и с внешней средой. Информация об этом состоянии позволяет понять [3–6] природу физического взаимодействия в многофазной среде, в том числе и процессов сорбции–десорбции в угольном пласте, оценить газодинамическую устойчивость массива, а также изучить ее изменение под влиянием внешних воздействий.

Очевидно, что корректность проведения исследований, связанных с прогнозом вероятностных путей развития газодинамических проявлений горного давления в процессе ведения горных работ, невозможна без рассмотрения вопросов потери термодинамической устойчивости системы сорбированный метан–угольный пласт, обуславливающей спонтанное выделение сорбированного метана из угольного пласта. В связи с этим исследовали термодинамические условия устойчивости системы сорбированный метан–угольный пласт для разработки критерия оценки нарушения сорбционного равновесия в угольном массиве и установления прогнозных факторов для определения выбороопасности угольного пласта при ведении горных работ.

Известно [6], что основные параметры, описывающие термодинамическое состояние метана в порах угля, – температура T и давление P . Условия самопроизвольного протекания термодинамических процессов в средах определяют факторы: энтальпийный, связанный с уменьшением теплосодержания системы, и энтропийный, обусловленный увеличением беспорядка в термодинамической системе вследствие роста ее энтропии. Разность этих двух термодинамических факторов является функцией состояния системы – свободной энергии Гиббса [6]:

$$G = H - TS, \quad (1)$$

где H и S – энтальпия и энтропия системы.

Физический смысл энергии Гиббса в том, что изотермический равновесный процесс может протекать самопроизвольно, т. е. без приложения внешнего воздействия только в направлении убывания свободной энергии (рис. 1) до минимума, которому отвечает термодинамическое равновесное состояние исследуемой системы. При этом соотношение (1) позволяет оценить энтальпийный ΔH или энтропийный $T\Delta S$ параметр ответственный за направление протекания процесса. Так, если $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$, то всегда $\Delta G < 0$ и самопроизвольное протекание термодинамического процесса возможно при любой температуре. Если $\Delta H > 0$ и $\Delta S < 0$, то $\Delta G > 0$. В этом случае самопроизвольное протекание процесса невозможно ни при каких условиях. При $\Delta G = 0$ система находится в термодинамическом равновесии, при котором самопроизвольное протекание процесса возможно лишь при изменении параметров системы. В остальных случаях $\Delta H < 0$, $\Delta S < 0$ и $\Delta H > 0$, $\Delta S > 0$, знак ΔG зависит от соотношения ΔH и $T\Delta S$.

Энтальпию можно описать следующей зависимостью [7]:

$$H = RT^2 \left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_0, \quad (2)$$

где R – газовая постоянная;

T – температура угля;
 P – давление газа в угольном пласте.

Выражение для энтропии рассматриваемой системы имеет вид [8]

$$S = S^0 - H/T - \ln P, \quad (3)$$

где S^0 – энтропия идеального газа,

$$S^0 = C_V \ln T + R \ln \theta, \quad (4)$$

C_V – молярная теплоемкость газа (для метана $C_V = 27,2$ Дж/(моль · К) [4]);
 θ – степень заполнения микропоры угля метаном.

Будем считать, что уравнение состояния адсорбированного метана в угольном пласте, как обосновано в работе [6], можно описать изотермой Хилла, полученной путем введения поправки на межмолекулярное взаимодействие в известном уравнении Ван-дер-Ваальса посредством перехода от давления и объема газа к двумерному давлению и площади поверхности поры:

$$\ln P_a = \ln \left\{ \theta / [k'_1(1-\theta)] \right\} + \theta / (1-\theta) - k_2 \theta, \quad (5)$$

где P_a – давление метана, адсорбированного в угольном пласте;

k'_1 , k_1 и k_2 – коэффициенты состояния газа в угле,
 $k'_1 = k_1 b_2$; $k_2 = 2a_2 / (b_2 RT)$;

a_2 и b_2 – константы, характеризующие взаимодействие между молекулами: a_2 – учитывает парное взаимодействие; b_2 – имеет смысл обратной площади поверхности адсорбента, занимаемой одним молекул адсорбента при максимальном заполнении объема газом;

θ – степень заполнения пор газом.

Подставив в формулу (2) уравнение Хилла вида (5), получим выражение для энтальпии системы сорбированный метан-угольный пласт:

$$H = -RT^2 (\partial \ln k'_1 / \partial T)_\theta + (2a_2 / b_2) \theta. \quad (6)$$

Окончательной подстановкой формулы (6) в уравнение (1) получим энергию Гиббса

$$G = (2a_2 / b_2) \theta - C_V T \ln(T) - RT [\ln(\theta) + \ln(k'_1)] - \ln[\theta / (1-\theta)] - \theta / (1-\theta). \quad (7)$$

Выражение (7) описывает термодинамический потенциал Гиббса в системе сорбированный метан-угольный пласт, учитывающий межмолекулярные взаимодействия метана с угольным веществом и молекул газа между собой, температуру пласта, а также степень заполнения пор метаном.

При оценке степени устойчивости термодинамического процесса в системе сорбированный метан-угольный пласт необходимо принимать во внимание, что энергия активации десорбции метана в микро-

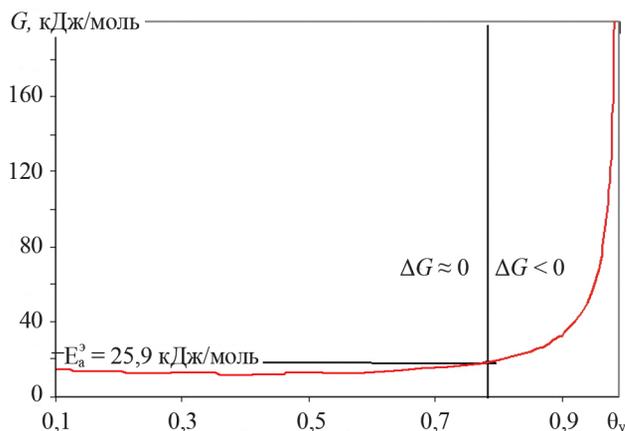


Рис. 2. Зависимость энергии Гиббса G от степени заполнения метаном микропор угля θ_y диаметром 1,5 нм.

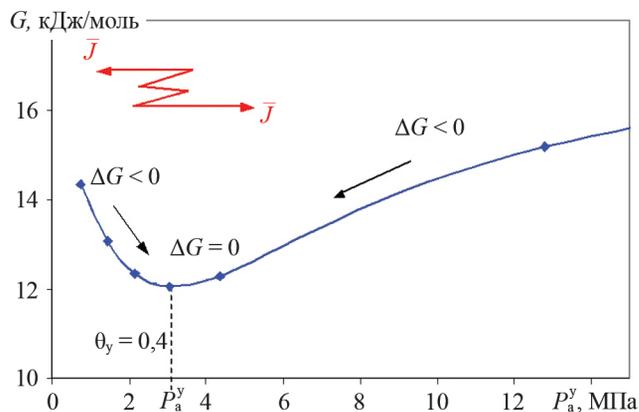


Рис. 3. Зависимость энергии Гиббса G от давления метана P_a^y , адсорбированного в угольном пласте: \vec{J} – направление диффузионного потока; θ_y – степень заполнения пор угля метаном при $\Delta G = 0$.

структуре угольного пласта различна в микропорах угля и в межпоровом пространстве. В последнем случае она в 2–3 раза больше [6, 9]. Поэтому оценивали возможность самопроизвольного выделения сорбированного метана из угольного пласта на основании соотношения (8) с учетом энергии активации диффузии метана в межпоровом пространстве угля. Расчетные зависимости этой энергии для угля разной степени метаморфизма с различными параметрами его микроструктуры представлены на рис. 1 [6].

Результаты расчета энергии Гиббса в зависимости от степени заполнения метаном микропор угля диаметром 1,5 нм при содержании в угле углерода 89,10 % приведены на рис. 2.

Энергия Гиббса сорбционной системы метан-уголь при некотором определенном значении степени заполнения пор метаном резко возрастает (см. рис. 2). Эта энергия достигает (например, для некоторых

Степень заполнения пор метаном θ	a	b	Показатель достоверности R^2
0,5	$9 \cdot 10^{-4}$	11,3	1
0,7	$1,2 \cdot 10^{-3}$	14,0	1
0,8	$1,5 \cdot 10^{-3}$	18,2	1

горно-геологических условий) энергии активации десорбции метана, равной 25,9 кДж/моль (см. рис. 1, б) при степени заполнения пор метаном около $\theta = 0,77$ (см. рис. 2). После достижения указанных параметров исследуемая термодинамическая система неустойчива, характеризуется самопроизвольным выделением метана из микроструктуры угольного пласта, когда молекулы метана покидают поры, внедряясь в межпоровое пространство без дополнительной энергетической подпитки. При степени заполнения пор метаном менее $\theta = 0,77$ система сорбированный метан-микропористое пространство угля – изолированная, и нарушение сорбционного равновесия в угольном массиве возможно лишь вследствие внешнего технологического воздействия. Отметим, что в зависимости от изменения степени метаморфизма угля, параметров его микроструктуры, энергии активации диффузии метана в угольном пласте и других факторов порог устойчивости сорбционной системы будет изменяться.

Один из важнейших параметров, характеризующих термодинамический потенциал Гиббса, – исходная температура угольного пласта, которая определяется глубиной залегания пласта. При этом геотермический градиент, обусловленный изменением глубины залегания угольного пласта, можно описать зависимостью [11]

$$T_{гр} = 100(T_2 - T_1)/(h_2 - h_1), \quad (8)$$

где $T_{гр}$ – изменение температуры пород, °С на 100 м;
 T_2 и T_1 – температуры на глубинах h_2 и h_1 .

Отсюда температура T_2 на глубине h_2 :

$$T_2 = T_1 + (T_{гр} / 100)(h_2 - h_1). \quad (9)$$

По данным исследований, приведенных в работе [12], для Донецкого бассейна геотермический градиент составляет в среднем 2,4 °С на 100 м, а температура на глубине 400 м – примерно 20,5 °С. С учетом этих численных параметров результаты расчета энергии Гиббса метана в микропорах угольного пласта для различной глубины его залегания аппроксимируются линейной зависимостью вида

$$G = aH + b, \quad (10)$$

где a и b – параметры аппроксимации, значения которых приведены в таблице.

Термодинамический потенциал метана, адсорбированного в порах угля одной и той же степени метаморфизма, с увеличением глубины залегания пласта закономерно повышается. Причем, судя по коэффициенту a из табл. 1, с увеличением степени заполнения пор метаном влияние глубины залегания угольного пласта на энергию Гиббса становится более существенным.

Один из основных комплексных параметров, характеризующих состояние метана в пористом пространстве угольного пласта, – давление адсорбированного метана P_a . По представленному на рис. 3 характеру взаимосвязи энергии Гиббса с адсорбированным давлением видно, что наиболее вероятно в рассматриваемых горно-геологических условиях залегания угольного пласта существование одного абсолютно устойчивого состояния ($P_a = P_a^y$) и множества неустойчивых состояний. Последнее наблюдается как в области малых ($P_a < P_a^y$), так и больших ($P_a > P_a^y$) давлений адсорбции. При этом можно выделить и ряд состояний, близких к устойчивому (см. рис. 3, в области, когда $\Delta G \approx 0$).

Неустойчивые термодинамические состояния системы адсорбированный метан-угольный пласт характеризуются самопроизвольной диффузией метана в трещиновато-пористой угольной среде, обусловленной выравниванием давления адсорбированного метана вследствие поглощения пористой структурой угля свободного метана либо самопроизвольного выделения метана из угольного пласта, когда давление адсорбции превышает предельное значение ($P_a > P_a^y$). При этом, если угольный пласт каким-либо способом подпитывается свободным газом (например, через него продолжительное время происходит фильтрация газа), то это приведет к тому, что в угольном массиве процесс сорбционного поглощения метана порами угля периодически будет сменяться процессом его спонтанного выделения и наоборот (см. рис. 3), т. е. будет происходить цепной процесс самопроизвольного выделения адсорбированного метана из угольного пласта.

Указанный спонтанный процесс может при определенных условиях перейти в самопроизвольно развивающийся цепной процесс перевода сорбированного метана в свободный газ с последующим метановыделением его в забой. Причем объем импульсно выделяющегося из пласта газа при включении в процесс рассмотренного механизма может быть увеличен в разы до порядка. Процесс описывают определенным периодом, давлением адсорбированного метана и другими параметрами, обусловленными горно-геологическими и горнотехническими условиями ведения горных работ.

В молекулярной физике под давлением газа принято считать силу, с которой молекулы, сталкиваясь со стенками сосуда, действуют на них. Поэтому при численных расчетах, связанных с сорбцией и десорбцией метана в угольном массиве, обычно пользуются понятием приведенного давления, под которым понимают давление газа, переведенного из адсорбированного состояния в свободное. Рассчитывают, рассматривая находящийся в поровом пространстве газ как идеальный, пренебрегая межмолекулярным взаимодействием и собственным объемом молекул. Вследствие этого считают, что адсорбированный метан в микропорах угля, моделируемый как идеальный, подчиняется уравнению Клапейрона–Менделеева, согласно которому зависимость давления адсорбированного газа P от его объема V имеет линейный характер

$$PV = V R_{\Gamma} T,$$

где V – объем адсорбированного газа;

R_{Γ} – универсальная газовая постоянная;

T – температура.

Исследования по определению давления адсорбированного метана в микропорах угольного массива приведены в работах [6, 9, 13]. После соответствующих преобразований можно получить выражение [9, 13] для определения давления адсорбированного метана в угольном массиве:

$$P = \theta / [9 \cdot 10^{-8} (1 - \theta)] \exp \left[\frac{\theta}{(1 - \theta)} - (2674 / T) \right] \times (0,323 - 0,56 e^{-R/16,3}) \theta, \quad (11)$$

где R – радиус микропор.

Выражение (11) позволяет с учетом межмолекулярного взаимодействия фаз в газонасыщенном угольном пласте определить давление адсорбированного метана в зависимости от температуры пласта T , размеров пор R и степени насыщения их газом θ . Результаты расчета давления в порах угля радиусом 1; 1,5; 2 и 2,5 нм при температуре 320 К приведены на рис. 4, зависимости имеют пологий участок, где давление адсорбированного метана практически не возрастает. При этом на кривых наблюдаются два порога резкого повышения адсорбционного давления метана в угольном пласте. Это можно объяснить тем, что на начальном этапе, когда происходит заполнение пор метаном, газ ведет себя как идеальный и его внутреннее давление существенно превышает силы отталкивания, а при некотором критическом значении сорбции силы отталкивания начинают проявлять себя, в связи с чем и наблюдается резкое возрастание давления метана. С увеличением размера пор и, соответственно, объема вмещающего порами газа интервал стабильного адсорбированного давления возрастает

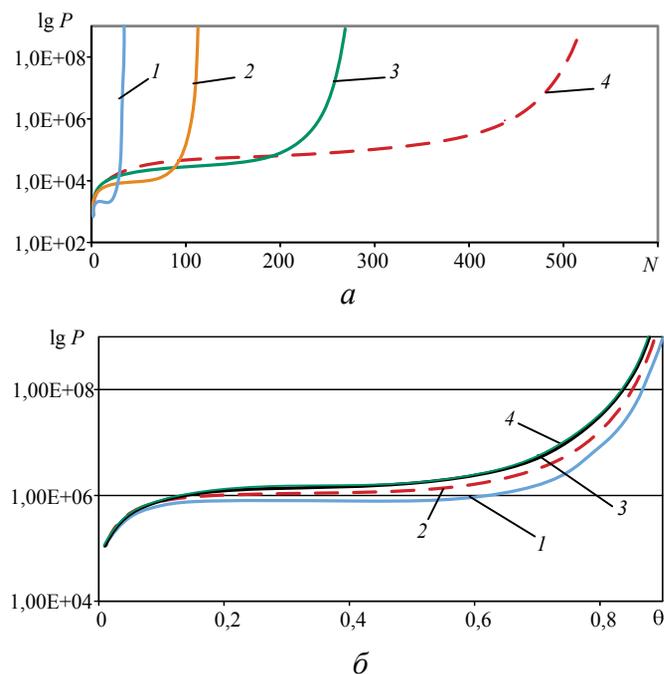


Рис. 4. Зависимость давления адсорбированного метана в угольном пласте: a – от количества молекул метана в порах N ; b – от степени заполнения газом пор θ радиусом: 1 – 1 нм; 2 – 1,5 нм; 3 – 2 нм; 4 – 2,5 нм.

(рис. 4, a). В случае повышения степени заполнения пор метаном больший участок стабильного давления имеет поры меньшего размера.

При установлении закономерности изменения давления адсорбированного метана с увеличением глубины залегания угольного пласта учитывался геотермический градиент [12]. Установлено, что влияние глубины залегания пласта на давление адсорбированного в угле метана более существенно при высокой степени заполнения пор газом. Так, если при $\theta = 0,5$ это влияние весьма незначительно, то с увеличением объема заполнения пор влияние глубины залегания пласта на давление адсорбированного в угле метана закономерно возрастает. Большей глубине, как и следовало ожидать, соответствует большее давление адсорбции. Учитывается, что давление адсорбированного метана P_a – один из основных комплексных параметров, характеризующих состояние метана в пористом пространстве угольного пласта.

Энергия Гиббса, оцениваемая при изменении давления адсорбированного метана в угольном пласте, характеризует степень неустойчивости сорбционного состояния массива, т. е. определяет возможность реализации цепного процесса самопроизвольного выделения адсорбированного метана из угольного пла-

ста. При ведении горных работ необходимо учитывать этот процесс импульсного перевода сорбированного метана в свободный газ. А при оценке общего метановыделения в забой и на его основе с учетом других характеристик, обусловленных горно-геологическими и горнотехническими условиями, надо рассчитывать максимально допустимые темпы выемки угля. Учет процесса импульсного перевода сорбированного метана в свободный газ необходим, поскольку в угольной среде происходит самопроизвольно развивающийся цепной процесс, приводящий к спонтанному метановыделению в забой. Во время его реализации при определенных условиях концентрация метана в забое может почти мгновенно увеличиваться в разы.

Рассматривая данную проблему, следует также отметить, что достаточно серьезные исследования по оценке возможности импульсного выделения свободного метана в выработку проводились неоднократно и другими авторами [14]. Были получены полезные результаты, однако в них не рассматривался связанный метан, в частности сорбированный. Опыт расследования ряда аварий, связанных с внезапными (импульсными) загазированиями забоя, например произошедших на шахте «Суходольская-Восточная», в шахтоуправлении «Покровское» и других, показывает, что нередко появляются импульсные выделения метана с последующим загазированием забоя. Иногда достаточно сложно определить истинные источники дополнительного и, как правило, мгновенного метановыделения из угленосного массива. Причем корректность такой оценки экспертам нередко приходится оспаривать, т. е. можно с уверенностью говорить, что эти оценки не всегда в достаточной степени корректны. Отсюда можно сделать заключение, что мероприятия, предлагаемые шахте и необходимые для исключения в дальнейшем подобных аварий также не могут быть корректными и в необходимой степени эффективными. Следовательно, проблема импульсного выделения метана продолжает быть актуальной и в полном объеме не решенной.

Выводы. Проблема импульсного метановыделения в забой остается актуальной и требует своего дальнейшего решения. Существует ряд гипотез и методологий, поясняющих такие явления, как импульсные выделения метана, в частности рассмотренные в данной статье, – импульсного выделения метана в забой за счет спонтанного перевода в призабойной зоне угольного пласта сорбированного газа в свободный.

Предложенный подход к оценке сорбционного состояния метана в угольном пласте может быть основой для уточнения безопасных условий ведения гор-

ных работ на высокогазонасыщенных угольных пластах и для повышения эффективности критериев прогноза выбросоопасности угольного массива: используя предлагаемую авторами методологию, оценивать возможную опасность спонтанного выделения сорбированного метана из угольного пласта и безопасные условия для максимально допустимых темпов выемки угля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Косырев А. П. О предупреждении взрывов метана и пыли и снижении взрывоопасности шахт / А. П. Косырев // Уголь. – 2002. – № 2. – С. 54–58.
2. Эттингер И. Л. Газоёмкость ископаемых углей / И. Л. Эттингер. – М.: Недра, 1966. – 223 с.
3. Булат А. Ф. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира, 2010. – 328 с.
4. Бобин В. А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура / В. А. Бобин. – М.: ИПКОН АН СССР, 1987. – 136 с.
5. Алексеев А. Д. Прогноз и управление состоянием горного массива / А. Д. Алексеев, Н. С. Сургай. – К.: Наукова думка, 1994. – 200 с.
6. Минеев С. П. Активация десорбции метана в угольном пласте / С. П. Минеев, А. А. Прусова, М. Г. Корнилов. – Днепропетровск: Вебер, 2007. – 252 с.
7. Малышев Ю. Н. Фундаментальные прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Ю. Н. Малышев, К. Н. Трубецкой, А. Т. Айруни. – М.: Академия горных наук, 2000. – 519 с.
8. Myers A. L. Characterization of adsorbents by energy profile of adsorbed molecules / A. L. Myers, F. Siperstein // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2001. – P. 73 – 81.
9. Минеев С. П. Свойства газонасыщенного угля / С. П. Минеев. – Днепропетровск: НГУ, 2009. – 220 с.
10. Zhou L. A Simple Isotherm Equation for Modeling the adsorption Equilibria on Porous Solids over Wide Temperature Ranges / L. Zhou, J. Zhang // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – P. 5503 – 5507.
11. Алексеев А. Д. Физика угля и горных процессов / А. Д. Алексеев. – К.: Наукова думка, 2010. – 432 с.
12. Гаркавенко И. А. Методика геофизических исследований скважин Донбасса / И. А. Гаркавенко, В. Ю. Зайченко, А. Ф. Михедько, Н. П. Развалов. – К.: Наукова думка, 1971. – 156 с.
13. Минеев С. П. Давление адсорбированного метана в угольных пластах / С. П. Минеев, А. А. Прусова, М. Г. Корнилов, А. А. Рубинский // Геотехнічна механіка. – 2008. – Вип. 80. – С. 130–137.
14. Андреев М. М. Импульсные выделения метана из разгружаемого угленосного массива / М. М. Андреев // Геотехнічна механіка. – 2012. – Вип. 102. – С. 108 – 114.