

УДК 553.981.4:533.587

**ГЕНЕРИРОВАНИЕ СОРБИРОВАННОГО МЕТАНА,
ОБУСЛОВЛЕННОЕ РЕЛАКСАЦИОННЫМ МЕХАНИЗМОМ
ДЕФОРМИРОВАНИЯ МОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЯ**

А. Ф. Булат, С. П. Минеев, А. А. Прусова

*Институт геотехнической механики им. Н. С. Полякова НАН Украины,
E-mail: sergmineev@gmail.com,
ул. Симферопольская, 2а, 49005, г. Днепрпетровск, Украина*

Проведена численная оценка трансформации молекулярной структуры угольного пласта, находящегося под действием горного давления достаточно большой период времени, которая описывается релаксационным механизмом деформирования молекулярной структуры угля. Выявлено, что не только в процессе динамического деформирования угля, как установлено ранее, но и при релаксации его молекулярной структуры может происходить отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода, которые, объединяясь, образуют молекулы метана. Показано, что эти молекулы сразу же вступают в сорбционную связь с углем. Выполнены расчеты объемов сорбированного метана, генерированного в углепородном массиве в результате релаксационного механизма деформирования молекулярной структуры угля.

Угольный пласт, трансформация молекулярной структуры угля, релаксация, сорбированный метан, массоперенос, объем метана

В настоящее время разработка и внедрение в промышленность высокоэффективных и безопасных технологий добычи угля и шахтного метана на больших глубинах связана с необходимостью учета различных форм существования метана в угольных пластах [1]. Как отмечают многие авторы [2–8], в угле имеется некоторый объем метана, связанного с углем сорбционной связью, — сорбированный метан. Однако проведенные исследования, касающиеся генерации и запасов этого метана в угле, базируются в основном на всевозможных концепциях, гипотетических моделях или отдельных оценочных расчетах. То есть в настоящее время отсутствуют в достаточном количестве исследования, подкрепленные корректными постановками и физико-математическими либо механохимическими расчетами, которые позволили бы подтвердить ту или иную гипотезу о генерации метана в угле, а также оценить реальные запасы как свободного, так и сорбированного метана в угольных месторождениях. Отсутствие таких расчетов является тормозом для внедрения в промышленность современных технологий добычи угля и газа. В связи с этим авторами проведены численные расчеты трансформации молекулярной структуры угольного пласта, находящегося под действием горного давления достаточно большой период времени, и проанализированы процессы, ее сопровождающие.

В работе [2] установлено, что особенности деформирования молекулярной структуры угля определяются, в первую очередь, ее механическим поведением как микроструктуры высокомолекулярного вещества. Поэтому она имеет сложную природу упругости, характеризующуюся сильно выраженными временными свойствами ее деформирования [9]. К их числу относится зависимость деформирования от скорости нагружения или частоты воздействия, релаксация напряжений при постоянной деформации и ползучесть, выраженная в росте деформаций во времени при постоянных напряжениях. В области малых деформаций элементы надмолекулярной структуры, построенные из гибких макромолекул, сами претерпевают деформацию при механическом воздействии, и суммарная деформация будет складываться из двух составляющих: перемещения элементов структуры относительно друг друга и изменения их собственных размеров. В высокомолекулярных материалах наблюдается аффинность кривых релаксации, поэтому текущее напряжение является функцией лишь времени. Причем даже при очень малых напряжениях или деформациях всегда наблюдается релаксация напряжения. Вследствие этого в нетронутом угольном массиве релаксационное последствие длится многие годы, а кажущееся состояние равновесия не является истинным [10]. Иначе говоря, в нетронутом угольном массиве с течением времени происходит процесс перестройки молекулярной структуры угля в результате преодоления энергетических барьеров, препятствующих такой перестройке. Этот процесс описывается спектром времен релаксации, соответствующим энергетическим барьерам конформационных переходов [2]. Последние, в свою очередь, определяют конформационную подвижность макромолекул угля (рис. 1) и тем самым являются основой деформационного поведения угольного пласта в целом.



Рис. 1. Конформация молекулярной структуры угля (а) и характерная зависимость потенциальной энергии конформера от значения торсионного угла φ (б), где E_a — энергия активации конформационных переходов

При описании деформационного процесса в молекулярной структуре угля время релаксации характеризуется температурой и энергией, необходимой для молекулярных перегруппировок, — энергией активации. Примем, что время релаксации имеет смысл времени релаксации сегментов в макромолекуле и задается уравнением Аррениуса [10]:

$$\tau_p = \tau_{p0} \exp(\Delta U / RT), \quad (1)$$

где τ_{p0} — константа микроструктуры вещества, зависящая от частоты колебаний атомов в молекуле; ΔU — энергия активации процесса релаксации; R — газовая постоянная; T — температура пласта, которая определяется глубиной его залегания.

Для внутримолекулярного процесса релаксации в угле энергия активации ΔU , входящая в соотношение (1), соответствует высотам барьеров конформационных переходов E_a при трансформации молекулярной структуры угля. Последние обусловлены микроструктурой угля, ко-

торая зависит от степени его метаморфизма. Учитывая это, на основании методики, изложенной в работе [2], проведены численные расчеты потенциальной энергии конформера при различных значениях торсионного угла в молекулярной структуре угля различной степени метаморфизма. Расчеты проводились для угля с содержанием углерода 87.7; 89.1 и 91.26%, в которых обчитывалось от 17 до 21 торсионных углов, характеризующихся различной геометрией расположения в молекулярной структуре угля (рис. 2).

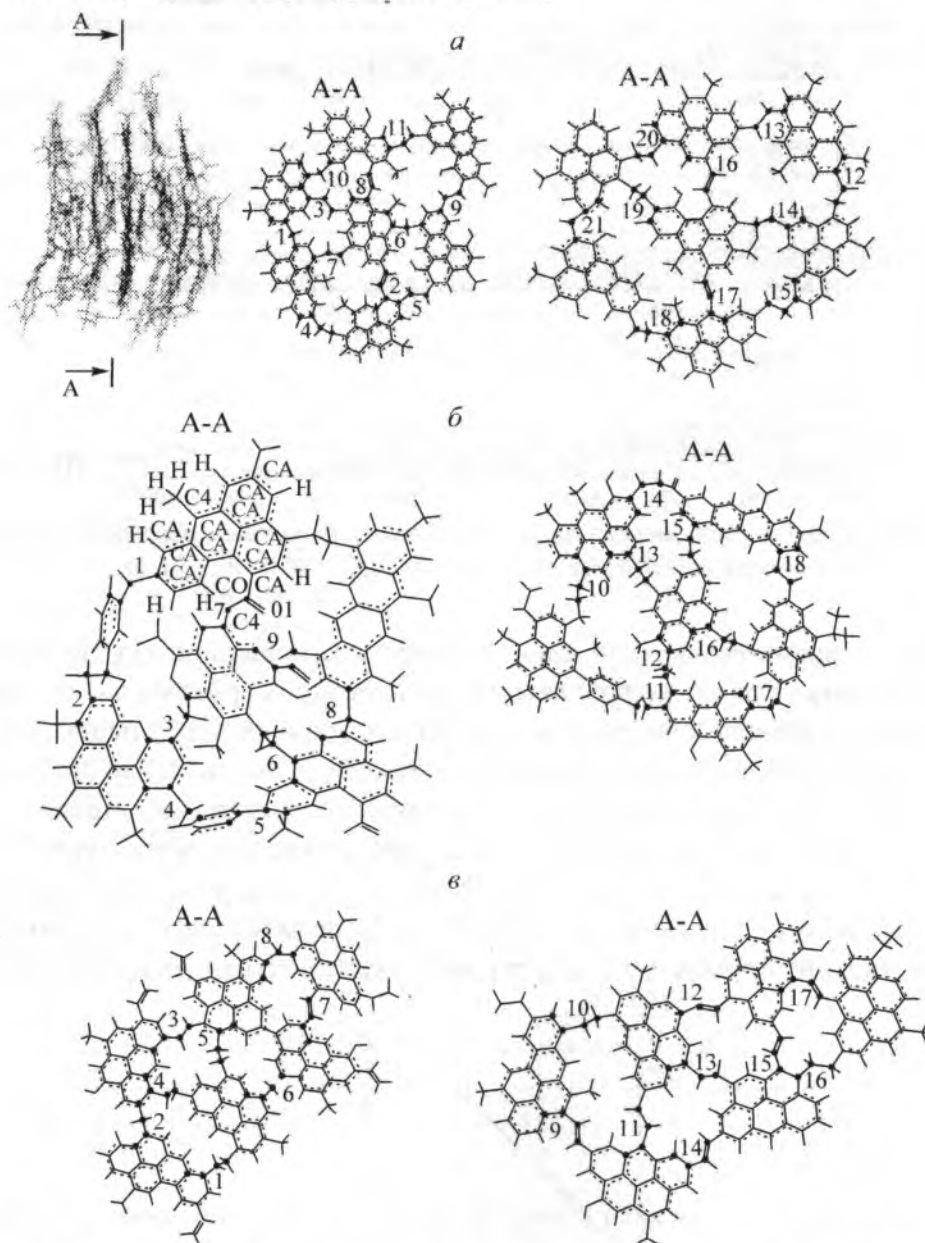


Рис. 2. Фрагменты молекул угля различной степени метаморфизма, %: а — 87.70; б — 89.10; в — 91.26, где арабскими цифрами обозначены исследованные торсионные углы

На рис. 3 представлены гистограммы частот энергии активации конформационных переходов в молекулярной структуре угля с различным содержанием углерода. Видно, что исследованные структуры углей имеют достаточно широкий диапазон энергий активации конформационных переходов в своей молекулярной структуре. Для углей всех трех степеней мета-

морфизма этот диапазон изменяется в одинаковых пределах — от 12.5 до 325 кДж/моль. С увеличением энергии активации частота ее появления снижается. Такая тенденция изменения частоты имеет четко выраженный характер для молекулярных структур угля с различным содержанием углерода (рис. 3).

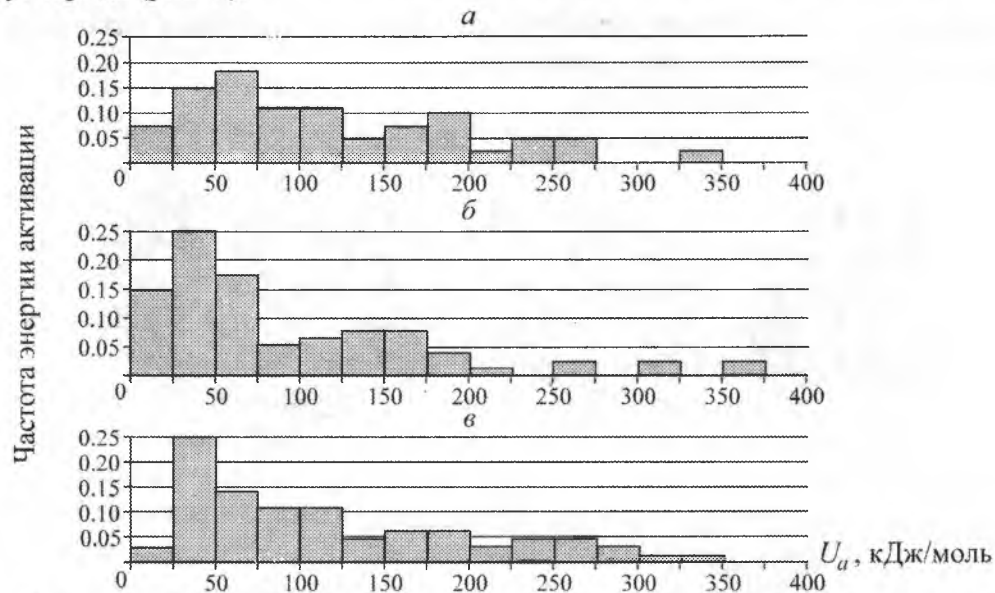


Рис. 3. Гистограммы частот энергии активации конформационных переходов в молекулярной структуре угля U_a с содержанием углерода, %: *a* — 87.7; *б* — 89.1; *в* — 91.26

Таким образом, время релаксации, определяемое соотношением (1), не будет зависеть от степени метаморфизма угля, поскольку каждой степени метаморфизма соответствует одинаковый набор численных значений энергий активации конформационных переходов в молекулярной структуре угля. Разница состоит только в том, как часто это значение повторяется в ее торсионных углах. Поэтому зависимость времени релаксации от энергии активации конформаций (рис. 4), подсчитанная для глубины 1000 м и соответствующей температуры $T = 34.9^\circ\text{C}$ [11], справедлива для всех степеней метаморфизма угля. А закономерность изменения времени релаксации от температуры для каждого значения энергии активации конформационных переходов в молекулярной структуре угля будет характеризоваться своей функциональной зависимостью.

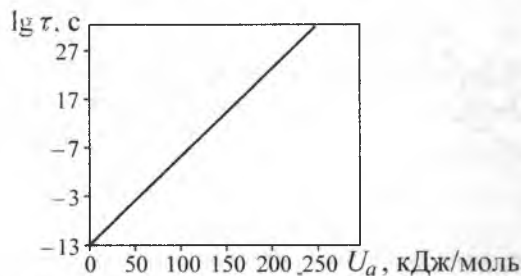


Рис. 4. Зависимость времени релаксации τ от энергии активации конформационных переходов U_a в молекулярной структуре угля на глубине залегания угольного пласта 1000 м

Энергия разрыва углеродных валентных связей в молекулярной структуре угля соответствует примерно 250–350 кДж/моль [12]. На представленных гистограммах (рис. 3) частота появления этой энергии составляет для углей высокой степени метаморфизма около 20% от макси-

мальной частоты появления энергии активации конформационных переходов, для угля средней степени метаморфизма — 10%, для низкой — около 30%. То есть большинство конформаций в молекулярной структуре угля, ориентировочно 70–90%, может реализовываться без разрыва углеродной химической связи, а порядка 10–30% — с разрывом этой связи. В последнем случае будет происходить отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода и в результате их химического взаимодействия — генерация метана. Тогда, посчитав количество торсионных углов в единице массы угля, можно определить количество торсионных углов, в которых произойдут конформационные перестройки за промежуток времени, сравнимый с геологическим возрастом угольного пласта. Расчеты отношения этих торсионных углов относительно их количества на один кластер угольного вещества приведены в таблице. При этом считалось, что геологический возраст угля составляет 299–360 млн лет.

Распределение количества торсионных углов в одном кластере угля по энергиям активации конформационных переходов и их отношение к общему количеству торсионных углов

Энергия активации, кДж/моль	Содержание в угле углерода, %					
	87.7		89.1		91.26	
	Количество торсионных углов на 1 кластер	Отношение к общему количеству	Количество торсионных углов на 1 кластер	Отношение к общему количеству	Количество торсионных углов на 1 кластер	Отношение к общему количеству
12.5	6	0.074074	11	0.146667	2	0.03125
37.5	12	0.148148	20	0.266667	16	0.25
62.5	15	0.185185	13	0.173333	9	0.140625
87.5	9	0.111111	4	0.053333	7	0.109375
112.5	9	0.111111	5	0.066667	7	0.109375
137.5	4	0.049383	6	0.08	3	0.046875
162.5	6	0.074074	6	0.08	4	0.0625
187.5	8	0.098765	3	0.04	4	0.0625
212.5	2	0.024691	1	0.013333	2	0.03125
237.5	4	0.049383	0	0	3	0.046875
262.5	4	0.049383	2	0.026667	3	0.046875
287.5	0	0	0	0	2	0.03125
312.5	0	0	2	0.026667	1	0.015625
337.5	2	0.024691	0	0	1	0.015625
362.5	—	—	2	0.026667	—	—
387.5	—	—	0	0	—	—
Всего	81	—	75	—	64	—

Расчет количества торсионных углов в единице массы угля производится исходя из молекулярной массы единичного кластера угольного вещества, которая равна в среднем 300 а.е.м., где 1 а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-27}$ кг. При этом масса одного кластера в килограммах составит:

$$m_{\text{кл}} = 1.66 \cdot 10^{-27} \cdot 300 = 4.98 \cdot 10^{-25} \quad (2)$$

Количество кластеров угольного вещества в 1 т угля:

$$N_{\text{кл}} = 1000 / 4.98 \cdot 10^{-25} = 0.2 \cdot 10^{28} \quad (3)$$

Тогда количество торсионных углов в 1 т угля, согласно рис. 2, будет равно для угля с содержанием углерода 87.7% — $9.84 \cdot 10^{26}$, 89.1% — $1.15 \cdot 10^{27}$, 91.2% — $1.21 \cdot 10^{26}$.

Ниже представлены рассчитанные по формуле (1) значения времен релаксации для угля всех трех степеней метаморфизма для глубины залегания угольного пласта 1000 м:

E_a , Дж/моль	37.5	62.5	87.5	112.5	137.5	162.5	187.5	212.5
τ , с	5.81E-09	4.05E-05	2.82E-01	1.96E+03	1.37E+07	9.51E+10	6.62E+14	4.61E+18

Как видно, время релаксации сегментов молекулярной структуры угля изменяется в чрезвычайно широком интервале. Некоторые из этих времен приведут к разрушению молекулярной структуры угля с образованием свободной метильной группы CH_3 . Для их определения необходимо учесть влияние горного давления на процесс разрыва связей в структуре угля. Это можно сделать, используя формулу Журкова [13], описывающую зависимость долговечности от напряжения и температуры для молекулярной структуры угля, когда существенную роль играют релаксационные процессы:

$$\sigma_\tau = \sigma_0 \exp\left(\frac{U_0 - E_a/3 - \gamma\sigma}{RT}\right), \quad (4)$$

где σ_τ — долговечность материала; σ_0 — предэкспоненциальный множитель, соответствующий долговечности при бесконечно большом напряжении σ или температуре; U_0 — энергия разрыва межатомных химических связей; γ — структурный параметр угля, равный 8 нм^3 .

На современной глубине разработки угольных пластов 1000 м произведение структурного параметра γ на численное значение горного давления σ составит 118.6 кДж/моль , т. е. эта величина будет определять снижение порога энергии разрыва связей за счет постепенного погружения угольного пласта в глубину H . Тогда количество молекул метана, которые могли образоваться в угольном пласте за период его погружения и пребывания на глубине H , можно определить по формуле

$$N = \sum \frac{n_i \tau_i N_{\text{торс}}}{T_y}, \quad (5)$$

где n_i — отношение количества торсионных углов с определенной энергией активации конформационных переходов к их общему количеству (см. таблицу); τ_i — время релаксации, соответствующее высоте данного барьера активации конформационного перехода; $N_{\text{торс}}$ — количество торсионных углов на 1 т угля; T_y — геологический возраст угля, принятый равным 330 млн лет.

Суммирование в формуле (5) проводилось по энергиям активации, соответствующим средней величине энергии разрыва с вычетом величины снижения порога энергии разрыва связей за счет постепенного погружения угольного пласта в глубину H .

Расчет перевода количества образовавшихся молекул метана в объем выполнялся для высвободившегося из угля газа в процессе, например, безостаточной дегазации, с учетом требований ГОСТа [14] для определения объемов метана в нормальных условиях, соответствующих международной классификации NIFT [15], когда давление $P = 101.3 \text{ кПа}$ и температура $T = 20^\circ \text{C}$. Для этих условий свойства реального газа близки к свойствам идеального газа [16]. Расчеты объема газа осуществляли согласно уравнению идеального газа:

$$V = \frac{N}{N_A} \frac{RT}{P}, \quad (6)$$

где N_A — число Авогадро; R — универсальная газовая постоянная.

Эти расчеты показали, что для угольного пласта, залегающего на глубине 1000 м, объем образовавшегося метана в угле с содержанием углерода 87.7% равен 62 м^3 , 89.1% — 29 м^3 ; 91.2% — 60 м^3 . Следует отметить, что образовавшиеся молекулы метана сразу же вступили в сорбционную связь с микроструктурой угля [17], поскольку она имеет характер физического взаимодействия дисперсионного типа. Ее энергия, по данным исследований [18, 19], составляет 10–20 кДж/моль. Эти взаимодействия описываются ван-дер-ваальсовыми силами [17], которые действуют одновременно между многими нейтральными молекулами и убывают с расстоянием, как показано на рис. 5.

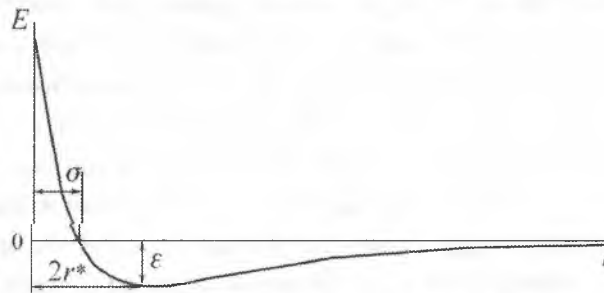


Рис. 5. Характер изменения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия с увеличением расстояния между атомами: r^* — половина расстояния между атомами, соответствующего минимуму их взаимодействия; ϵ — глубина потенциальной ямы

Их можно рассматривать как процессы с наличием возвращающей и возмущающей сил, где функции возвращающей силы выполняет энергия межатомного взаимодействия, а возмущающей — энергия теплового движения [20, 21]. Причем, поскольку ван-дер-ваальсова связь является делокализованной [22], адсорбированные молекулы будут способны перемещаться вдоль поверхности сорбента независимо от величины и перепада геостатического давления. В результате этого метан, образуясь преимущественно в межпоровом пространстве угля, начинает диффундировать в направлении пониженной концентрации и заполнять микро- и мезопоры. По мере их заполнения молекулы метана переходят в фильтрационное пространство и по ним покидают угольный пласт, переходя во вмещающие его породы (рис. 6). При этом объем сорбированного в угле метана, который, покинув угольный пласт, перейдет в свободное состояние и распределится во вмещающих породах, оценивается сорбционной емкостью угля при данных термодинамических условиях.

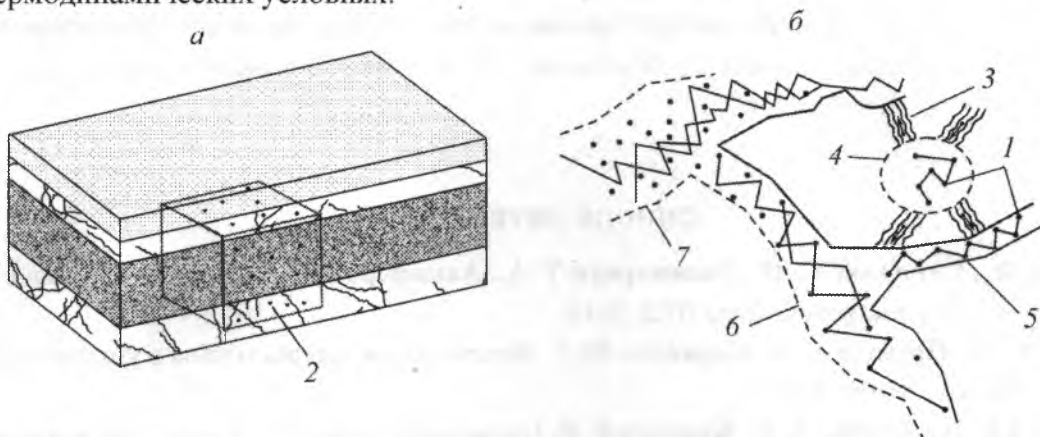


Рис. 6. Насыщенность углепородного массива сорбированным метаном (а) и траектории его движения в иерархической структуре угольного пласта (б): 1, 2 — соответственно молекулы сорбированного метана и перешедшие в свободное состояние; 3 — межпоровое пространство угля; 4 — микропора угля; 5 — фольмеровская пора; 6 — кнудсеновская пора; 7 — макротрещина

Эти расчеты показали, что для угольного пласта, залегающего на глубине 1000 м, объем образовавшегося метана в угле с содержанием углерода 87.7% равен 62 м^3 , 89.1% — 29 м^3 ; 91.2% — 60 м^3 . Следует отметить, что образовавшиеся молекулы метана сразу же вступили в сорбционную связь с микроструктурой угля [17], поскольку она имеет характер физического взаимодействия дисперсионного типа. Ее энергия, по данным исследований [18, 19], составляет 10–20 кДж/моль. Эти взаимодействия описываются ван-дер-ваальсовыми силами [17], которые действуют одновременно между многими нейтральными молекулами и убывают с расстоянием, как показано на рис. 5.

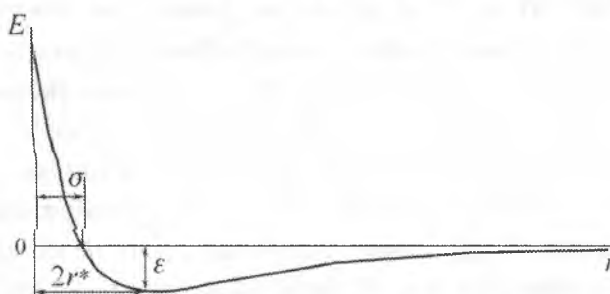


Рис. 5. Характер изменения энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия с увеличением расстояния между атомами: r^* — половина расстояния между атомами, соответствующего минимуму их взаимодействия; ε — глубина потенциальной ямы

Их можно рассматривать как процессы с наличием возвращающей и возмущающей сил, где функции возвращающей силы выполняет энергия межатомного взаимодействия, а возмущающей — энергия теплового движения [20, 21]. Причем, поскольку ван-дер-ваальсова связь является делокализованной [22], адсорбированные молекулы будут способны перемещаться вдоль поверхности сорбента независимо от величины и перепада геостатического давления. В результате этого метан, образуясь преимущественно в межпоровом пространстве угля, начинает диффундировать в направлении пониженной концентрации и заполнять микро- и мезопоры. По мере их заполнения молекулы метана переходят в фильтрационное пространство и по ним покидают угольный пласт, переходя во вмещающие его породы (рис. 6). При этом объем сорбированного в угле метана, который, покинув угольный пласт, перейдет в свободное состояние и распределится во вмещающих породах, оценивается сорбционной емкостью угля при данных термодинамических условиях.

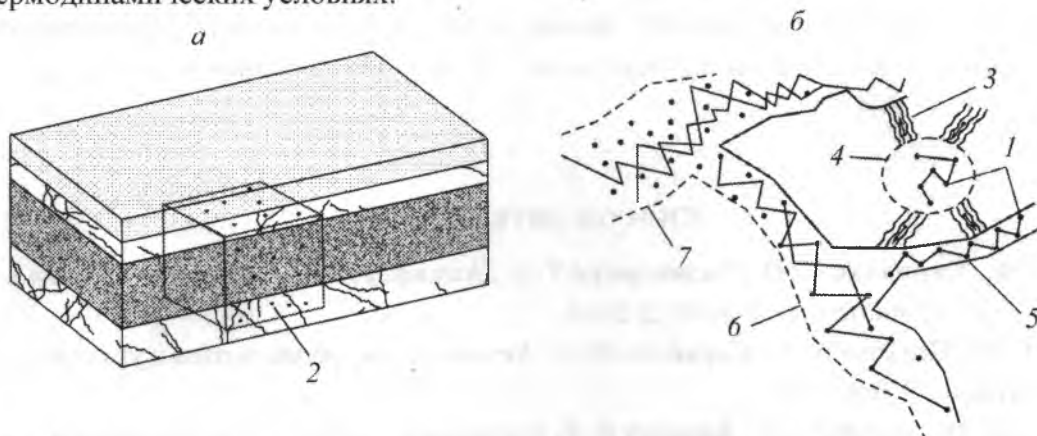


Рис. 6. Насыщенность углепородного массива сорбированным метаном (а) и траектории его движения в иерархической структуре угольного пласта (б): 1, 2 — соответственно молекулы сорбированного метана и перешедшие в свободное состояние; 3 — межпоровое пространство угля; 4 — микропора угля; 5 — фольмеровская пора; 6 — кнудсеновская пора; 7 — макротрещина

ВЫВОДЫ

Исследование состояния молекулярной структуры угля в ненарушенном горными работами углепородном массиве показало, что с течением достаточно большого периода времени в угольном пласте происходит процесс перестройки структуры угля, сопровождающийся преодолением энергетических барьеров конформационных переходов, который описывается релаксационным механизмом деформирования его микроструктуры. Анализ численных расчетов параметров, характеризующих этот процесс, выявил, что с течением времени в угле, находящемся под воздействием геостатического давления, происходит отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода. В результате их химического взаимодействия в массиве реализуется генерация молекул метана, обусловленная релаксационным механизмом деформирования молекулярной структуры угля. Образовавшиеся молекулы метана сразу же вступают в сорбционную связь с углем. То есть не только в процессе динамического деформирования угля, как установлено ранее в работах [23, 24], но и при релаксации его молекулярной структуры может происходить отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода, которые, объединяясь, образуют молекулы метана.

Проведенные расчеты показали, что на глубине 1000 м объемы метана, генерированные в угле в результате релаксации его молекулярной структуры и рассчитанные для нормальных условий по классификации NIFT [15], составляют в зависимости от степени метаморфизма угля от 29 до 62 м³/т. Таким образом, к моменту вскрытия пласта при ведении горных работ пласт уже насыщен метаном, связанным с угольным пластом сорбционной связью, которая является делокализованной, так как не привязана к какой-либо отдельной точке взаимодействия. Поэтому, когда тепловая энергия 1 моля молекул метана превысит величину наибольшей энергии ван-дер-ваальсова взаимодействия, адсорбированные молекулы в ненарушенном угольном массиве будут способны без помех перемещаться по всей поверхности адсорбента и тем самым будет осуществляться массоперенос метана без разрыва сорбционной связи. Такой массоперенос может активизироваться под воздействием различных факторов, например при изменении температуры или горного давления. Это приведет к повышению концентрации метана в определенных зонах углепородного массива, где метан будет все еще связан с углем. Следует особо подчеркнуть, что генерация значительных объемов метана вследствие релаксационного механизма деформирования молекулярной структуры угля протекает на протяжении большого периода времени, исчисляемого миллионами лет. При этом необходимо отметить, что данный процесс не исключает в угле существования и других форм состояния метана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Булат А. Ф., Скипочка С. И., Паламарчук Т. А., Анциферов В. А. Метаногенерация в угольных пластах. — Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010.
2. Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г. Активация десорбции метана в угольных пластах. — Днепропетровск: Вебер, 2007.
3. Саранчук В. И., Айруни А. Т., Ковалев К. Е. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля. — Киев: Наук. думка, 1988.
4. Бобин В. А. Структурная трансформация газонасыщенного угольного вещества: Дальнейшее развитие физической химии газоносного угольного пласта. — LAP LAMBERT Academic Publishing, 2014.

5. Кузнецов С. В., Бобин В. А. К вопросу о кинетике десорбции при газодинамических явлениях в угольных пластах // ФТПРПИ. — 1980. — № 2.
6. Алексеев А. Д. Физика угля и горных процессов. — Киев: Наук. думка, 2010.
7. Минеев С. П. Свойства газонасыщенного угля. — Днепропетровск: НГУ, 2009.
8. Малышев Ю. Н., Трубецкой К. Н., Айруни А. Т. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов. — М.: Академия горных наук, 2000.
9. Тенорд Ч. Физическая химия полимеров. — М.: Химия, 1965.
10. Кулезнев В. Н., Шершнева В. А. Химия и физика полимеров. — М.: Высш. шк., 1988.
11. Гаркаленко И. А., Зайченко В. Ю., Михедько А. Ф., Развалов Н. П. Методика геофизических исследований скважин Донбасса. — Киев: Наук. думка, 1971.
12. Глинка Н. Л. Общая химия. — Л.: Химия, 1978.
13. Ратнер С. Б. Физические закономерности прогнозирования работоспособности конструкционных пластических масс // Пласт. массы. — 1990. — № 6.
14. ГОСТ 2939-63. Газы. Условия для определения объема. — М.: Госстандарт, 1988.
15. Design and uncertainty for a PVTt gas flow standard, Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, 2003, Vol. 108, No. 1.
16. Кузьмичев В. Е. Законы и формулы физики. — Киев: Наук. думка, 1989.
17. Бараш С. Ю. Силы Ван-дер-Ваальса. — М.: Наука, 1988.
18. Эттингер И. Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. — М.: Наука, 1981.
19. Бобин В. А., Зимоков В. Н., Одинцев В. Н. Оценка энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата в микропорах угля // ФТПРПИ. — 1989. — № 5.
20. Яворский Б. М., Детлаф А. А. Справочник по физике. — М.: Наука, 1968.
21. Мэзон У. Физическая акустика // Применения физической акустики в квантовой физике и физике твердого тела. — М.: Мир, 1969. — Т. IV.
22. Gregg S. J., Sing K. S. W. Adsorption, surface area and porosity, London and New York: Academic Press, 1967.
23. Фейт Г. Н., Малинникова О. Н. Особенности и закономерности геомеханических и физико-механических процессов формирования очагов опасности газодинамических явлений в шахтах // ГИАБ. — 2007. — Т. 13. — № 1.
24. Мюллер Р. Л. К вопросу о возможной роли химических процессов при внезапных выбросах угля и газа в угольных шахтах // Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа. — М.: ИГД АН СССР, 1959.

Поступила в редакцию 24/X 2014