

5. Xiaohong Zhang, Dong Li, Yang Dan. Impulsive Control of T-S Fuzzy Systems // Fuzzy Systems and Knowledge Discovery: Fourth Internat. Conf. – Japan, 2007. – P. 321–325.
6. Simeonov P. S., Bainov D. D. Stability with respect to part of the variables in systems with impulse effect // J. of Math. Anal. and Appl. – 1986. – 117, No 1. – P. 247–263.
7. Hahn W. Stability of Motion. – Berlin: Springer, 1967. – 448 p.

Институт механики им. С. П. Тимошенко
НАН Украины, Киев

Поступило в редакцию 07.04.2008

УДК 622.023.623:622.411.332

© 2008

**С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, Н. А. Куцева,
В. В. Трачевский, Ю. А. Загородний**

К вопросу о механизме метанообразования в угольных пластах

(Представлено академиком НАН Украины А. Ф. Булатом)

The results of researches of the atomic-molecular coal's substance structure with different degrees of metamorphism using electronic microscopy, X-ray diffraction analysis, and nuclear magnetic resonance are adduced. The interpretation of the results from positions of the process of methane's generation in coal layers is offered.

С возрастанием глубины разработки угольных месторождений и интенсификацией процессов добычи угля создаются условия для существенного увеличения метана в рудничной атмосфере. Кроме того, увеличивается вероятность возникновения газодинамических явлений, при которых выделяется количество метана, на порядок превышающее естественную газоносность пласта. Замечено, что основная масса метана выделяется при разрушении угля, а также в зонах тектонических нарушений.

События последних лет, происшедшие на угольных шахтах Украины, Китая и России, подтверждают, что прогнозирование и борьба с газопроявлениями являются ключевыми для увеличения эффективности работы угольных шахт и повышения безопасности работы горняков. Кроме того, не следует забывать, что метан угленосных отложений является достаточно перспективным энергоносителем. Особенно это важно для Украины, в структуре запасов органического топлива которой газ составляет лишь 2,6% (среднемировые — 15%), а уголь — 95,4% (среднемировые — 67%). Поэтому попутная добыча и утилизация шахтного метана смогли бы сыграть существенную роль в топливно-энергетическом комплексе нашей державы.

Отметим, что фазовые состояния метана и физические механизмы его выделения в шахтах остаются недостаточно изученными [1–3]. Существует несколько форм существования метана в породах угольных формаций: свободный, адсорбированный, газогидратный, в твердом растворе и др. В последнее время ряд ученых считают, что метан в значительной мере образуется в процессе горных работ в угольном пласте путем физико-химических реакций углерода с водородом под влиянием перераспределения напряженного состояния,

которое приводит к деструкции угля [4]. Информация о формах существования метана в угле конкретных месторождений имеет не только научное, но и большое практическое значение, так как структура системы уголь — метан определяет прочность связей ее элементов в угольном веществе, а, следовательно, и выбор способа ее деструкции при решении вопросов дегазации угольных пластов и извлечения содержащегося в них метана. [5]

В работе мы никоим образом не претендуем на окончательную формулировку механизма метанообразования, а только приводим результаты экспериментальных исследований, полученных в последние годы, и комментарии к ним, приглашая к дискуссии всех заинтересованных специалистов в данной области.

Выполненные экспериментальные исследования включали электронную микроскопию угольного вещества, его рентгеноструктурный анализ (РСА) и ЯМР спектроскопию.

Исследованиям были подвергнуты образцы углей различной степени метаморфизма: от слабометаморфизованных углей Западного района Донбасса до антрацитов. Наиболее опасные по газовыделению и внезапным выбросам угли были представлены пробами, отобранными на шахте им. А. Ф. Засядько, причем часть из них была отобрана в зонах геологических нарушений, а часть — непосредственно в зоне внезапного выброса.

Химический состав проб углей определяли по результатам стандартного спектрального и технического анализов. Для углей, отобранных из места выброса, были определены материнская зольность $A^d = 1,9\text{--}4,82\%$ и выход летучих $V^{\text{daf}} = 33,1\text{--}38,1\%$. В качестве, своего рода, эталонов были использованы пробы антрацита, а также осажденный углерод.

Исследования микроструктуры углей осуществляли с помощью оптического микроскопа “Аксиоверт 250 М МАТ”. Отобранные образцы предварительно вываривались в расплаве на основе канифоли при температуре $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 15 мин. Затем проводились мокрая шлифовка, полировка и доводка образцов.

В методике РСА анализа учтено, что ископаемые угли представляют собой сложную систему фаз переменного состава, содержащих различного рода дефекты сплошности на молекулярном и надмолекулярном уровнях [6]. Поэтому расчетные методы оценки интенсивности дифракционных спектров не использовались (при оценке интенсивности дифракционных отражений ископаемых углей особенно существенен недостаток рентгенографического метода — заметное влияние химического состава и дисперсности пробы). Особенно неблагоприятным фактором является содержание в ископаемых углях тяжелых элементов, обладающих большой рассеивающей способностью. Рентгеноструктурные исследования углей проводились на установке ДРОН 1УМ с фокусировкой по Брэггу-Брентано в монохроматическом $\text{Mo } K_\alpha$ -излучении (монохроматор — графит на дифрагируемом пучке). Съёмка кривых интенсивности образцов проводилась в дифференциальном режиме с шагом сканирования $0,1^\circ$ в области первого максимума и $0,5^\circ$ — в области больших углов рассеяния.

Спектры ^1H и ^{13}C исследуемых образцов были получены на ЯМР-спектрометре серии “Avance” фирмы “Bruker”, с резонансной частотой на протонах 400 МГц. Напряженность магнитного поля — 9,4 Тл. Образцы исследовались с вращением под магическим углом $\theta = 54,74^\circ$ ($(3 \cos^2 \theta - 1) = 0$) на частоте 14 кГц, что позволяет избавиться от диполь-дипольных взаимодействий и приводит к усреднению химических сдвигов до их изотропного значения. Наряду с этим, получены спектры с использованием кросс-поляризации (CP/MAS), позволяющей переносить поляризацию от распространенных ядер с высоким значением γ_I (в данном случае ^1H) к малораспространенным ядрам с низким γ_S (^{13}C), что приводит к увеличению интенсивности сигнала, равному отношению γ_I/γ_S .

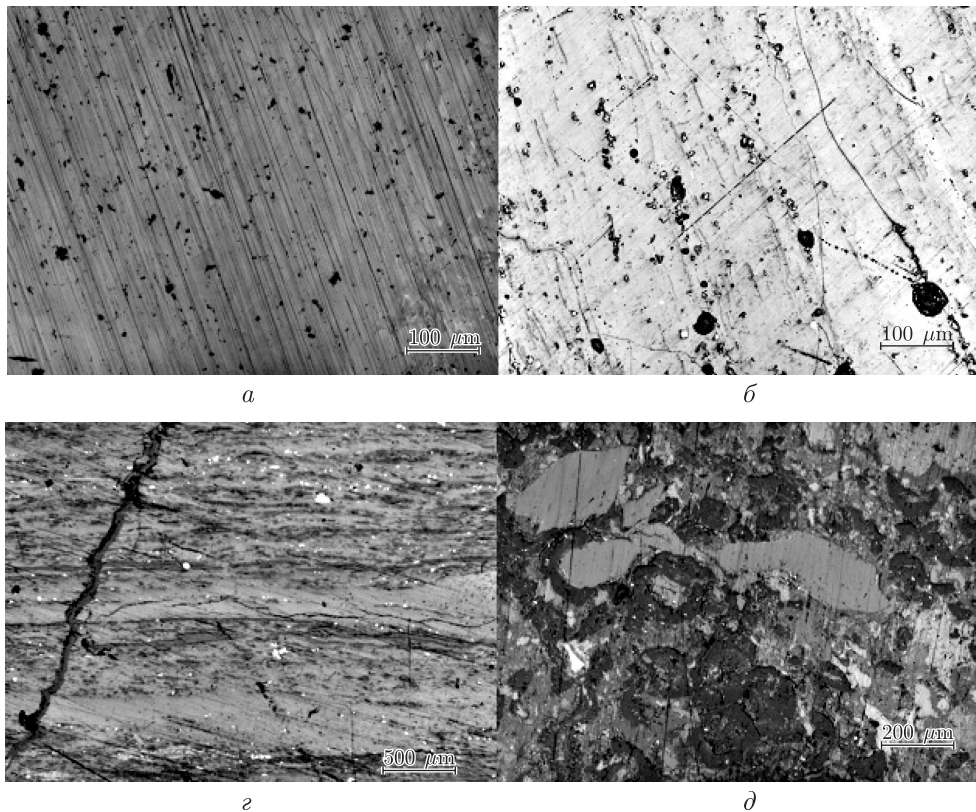


Рис. 1. Микроструктура углей: невыбросоопасных (*a* — антрацитов, *b* — Западного Донбасса, *в* — Восточного Донбасса); выбросоопасных (*г* — пл. *m*₃, шахта им. А. Ф. Засядько)

На рис. 1 приведена микроструктура углей разной степени метаморфизма, относящихся к классам как выбросоопасных, так и невыбросоопасных углей.

Для микроструктуры антрацита и угля Павлоградского региона характерно наличие на фоне основной матрицы аморфной фазы (АФ) небольших пор, равномерно распределенных по всему объему образца. Объемная доля пор, определенная по методу секущих, составила 1–2% и 2–4%, а размеры пор — 5–16 мкм и 15–60 мкм, соответственно. На микроструктурах невыбросоопасных углей Восточного района Донбасса на фоне основной матрицы АФ отчетливо видны протяженные трещины. Кроме того, в структуре присутствуют включения других фаз. Относительная доля пор и трещин составляет 4–5%, а размеры пор — 3–18 мкм.

Отличительной особенностью микроструктур выбросоопасных углей средней степени метаморфизма (шахта им. А. Ф. Засядько) является наличие более протяженных пор по всему объему образца. Из рис. 1 видно, что включения располагаются, в основном, в этих порах. Относительная доля пор для углей составляет 6–8%, размеры пор — 40–100 мкм.

РСА показал, что все исследованные угли имеют аморфно-кристаллическую структуру с разной долей кристаллических составляющих (табл. 1).

Рассчитанные по формулам Уоррена межслоевые расстояния d_{002} , среднего размера углеродного слоя L_a и степени их упорядоченности (средней высоты пачки слоев) L_c представлены в табл. 2, откуда видно, что межслоевое расстояние уменьшается при переходе выбросоопасных углей средней степени метаморфизма к антрациту и порошковому углероду, в то время как средний размер углеродных слоев практически не изменяется.

Наиболее характерные результаты исследований ближнего порядка образцов приведены в табл. 3, где S_i — положения максимума структурного фактора; $i(S_1)$ — высота первого максимума; r_i — значения межатомных расстояний; n — число ближайших соседей. Установлено, что для всех исследованных образцов угля кратчайшее межатомное расстояние составляет 1,41–1,43 Å, а координационное число (n) — около 1,5, что близко к параметрам ближнего порядка графита. Как правило, в качестве доминирующего мотива структуры углей используются шестичленные ароматические кольца, связанные между собой в кластеры. Длина связи между арильными углеродами (двойные связи между атомами углерода) составляет 1,39 Å, а расстояние между алкиловыми атомами углерода, т. е. имеющими тройную связь, — 1,54 Å. Значения кратчайшего межатомного расстояния для исследованных углей находится между этими двумя расстояниями. Кроме того, из табл. 3 видно, что 73–80% составляет доля арильных связей углерода и 20–27% — доля атомов углерода, в котором содержатся тройные связи.

Известно, что в материалах возможно существование в свободном состоянии частиц, содержащих трех- или двухвалентный углерод (свободные радикалы). Свободные радикалы более активны, чем обычные молекулы, и могут взаимодействовать с другими молекулами,

Таблица 1. Усредненный фазовый состав углей

Место отбора пробы либо марка угля	Фазовый состав
Шахты Западного района Донбасса	АФ, FeS ₂ , Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
Шахта им. А. Ф. Засядько, пл. <i>m</i> ₃	аморфная фаза (АФ), малая доля кристаллической фазы, FeS ₂ , FeO, Fe ₂ O ₃ , следы Al ₂ O ₃ , окислов и Si
Шахта им. А. Ф. Засядько, уголь из выброса	АФ, малая доля кристаллической фазы, FeS ₂ , Fe ₂ O ₃
Шахта “Лутугинская”	АФ, FeS ₂ , β-SiO ₂ , CaCO ₃ , следы Si, S, Fe ₂ O ₃
Антрацит	АФ
Осажденный углерод (размер фракции 30–40 нм)	АФ

Таблица 2. Средние значения структурных параметров углей

Место отбора либо марка угля	d_{002} , Å	L_a , Å	L_c , Å
Шахта им. А. Ф. Засядько, пл. <i>m</i> ₃	3,730	12,7	11,7
То же, уголь из выброса	3,674	8,0	13,0
Шахта “Лутугинская”	3,884	9,0	6,5
Антрацит	3,632	10,0	10,0
Осажденный углерод	3,578	11,0	7,0
Графит	3,42	—	—

Таблица 3. Усредненные параметры ближнего порядка образцов угля

Место отбора либо марка угля	S_1 , Å ⁻¹	$i(S_1)$	S_2 , Å ⁻¹	S_3 , Å ⁻¹	r_1 , Å	n	r_2 , Å	r_3 , Å	Ароматичность, %
Шахта им. А. Ф. Засядько, пл. <i>m</i> ₃	1,71	3,04	3,14	5,4	1,43	1,52	2,55	—	77
Шахта им. А. Ф. Засядько, уголь из выброса	1,71	2,1	3,11	5,17	1,43	1,5	2,57	—	73
Шахта “Лутугинская”	1,76	1,8	3,09	5,37	1,42	1,2	2,41	—	80
Антрацит	—	—	—	—	1,43	—	2,60	—	—
Осажденный углерод	1,76	2,1	3,04	5,24	1,45	1,4	2,53	—	—
Графит	—	—	—	—	1,42	—	2,45	2,83	—

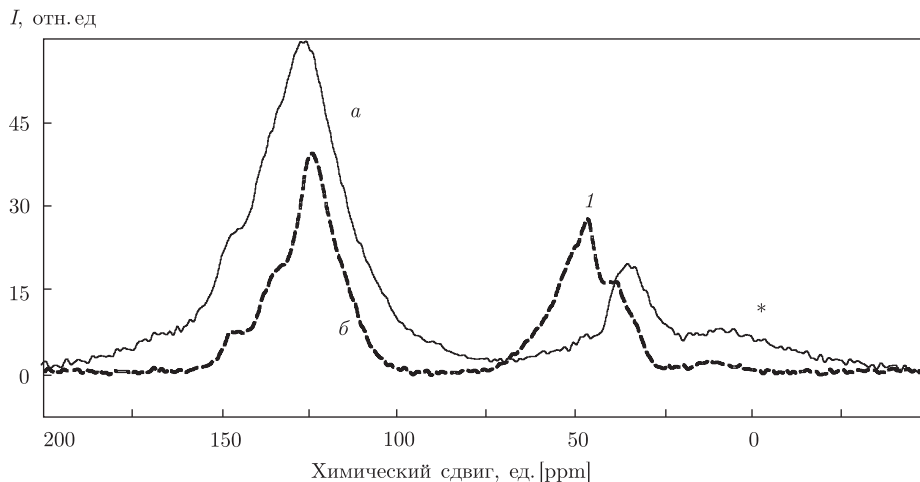


Рис. 2. ЯМР-спектры ^{13}C невыбросоопасных углей: *a* — с кросс-поляризацией; *б* — без кросс-поляризации; звездочкой обозначены вращательные сателлиты от ароматических углеродов

что, в свою очередь, может привести к цепной реакции. Из анализа фазового состава углей следует, что в структуре выбросоопасных углей присутствуют окислы железа и алюминия, которые могут способствовать протеканию различного рода химических реакций.

Для образцов углей шахт “Лутугинская” и им. А. Ф. Засядько были получены ЯМР спектры на ядрах ^1H и ^{13}C . Отбор проб угля осуществлялся непосредственно в шахтах с двумя видами консервации: путем парафинирования и замораживания в жидком азоте (77°K). Перед измерениями образцы предварительно измельчались (замороженные — в жидком азоте) и упаковывались в ротор диаметром 4 мм. Частота вращения для всех образцов составляла 14 кГц. Для получения спектров на ядрах ^{13}C (рис. 2, кривая *a*) использовалась кросс-поляризация с вращением под магическим углом. Контактное время в последовательности кросс-поляризации для всех образцов составляло 1 мс. Кроме того, были дополнительно получены спектры без применения кросс-поляризации, но с вращением под магическим углом (рис. 2, кривая *б*). Основное отличие в области алифатических групп для спектров, полученных с использованием кросс-поляризации и без нее, расположено в диапазоне химических сдвигов, обозначенных цифрой 1.

Для серии образцов углей обнаружена зависимость отношения интегральных интенсивностей сигналов ароматических и алифатических групп от расстояния до центра тектонического нарушения (рис. 3). Выявленная зависимость может быть обусловлена изменением абсолютного количества ароматических и алифатических групп, как в результате механохимических реакций, так и на стадии формирования (метаморфизма) угольного пласта.

Для выяснения природы обнаруженной зависимости были проведены эксперименты по кросс-поляризации с различным контактным временем для двух образцов угля. Контактное время изменялось от 35 мкс до 10 мс. Для каждого образца в таком временном интервале выполнено 25 экспериментов. Сравнивая характер огибающей кривой для ароматических групп двух образцов, можно отчетливо заметить различия в динамике их кросс-поляризации (рис. 4). Более быстрый спад интегральной интенсивности в зависимости от контактного времени для образца 1063, в сравнении с 1072, может свидетельствовать о том, что степень конденсации бензольных колец в последнем образце выше, так как при большем контактном времени происходит перенос поляризации на атомы углерода, находящиеся на

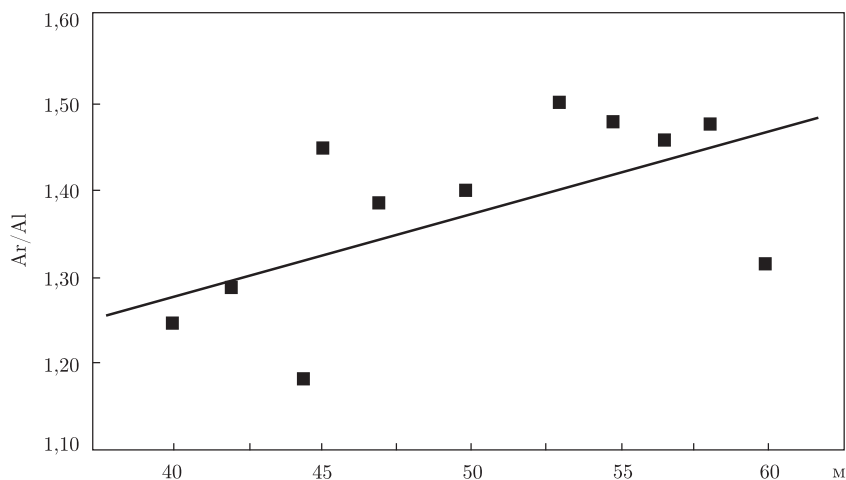


Рис. 3. Зависимость отношения интегральных интенсивностей сигналов ароматических (Ar) и алифатических (Al) групп от расстояния до тектонического нарушения (образцы №№ 1063–1073, шахта “Лутугинская”)

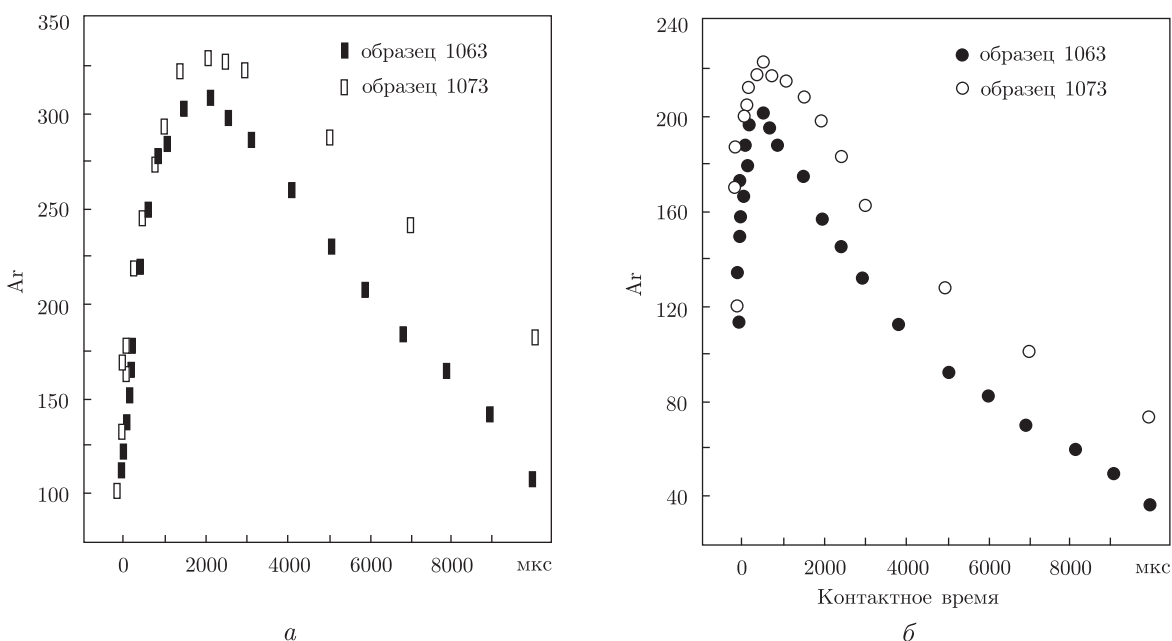


Рис. 4. Динамика двух крайних значений кросс-поляризации ароматических (а) и алифатических (б) групп углей

большем расстоянии от протонов. Что касается поведения алифатических групп этих же образцов, то изучение динамики кросс-поляризации не выявило каких-либо существенных отличий. По-видимому, алифатические группы не вовлечены в процессы формирования кристаллических структур.

Сравнительный анализ ЯМР-спектров водорода, полученных на выбросоопасных (зона внезапного выброса на шахте им. А. Ф. Засядько) и невыбросоопасных (шахта “Лутугинская”) углях, свидетельствует об их незначительных различиях. Одной из причин может быть недостаточное, для однозначных заключений о фазовых состояниях протонов водорода, количество полученной информации. Всего было исследовано 20 образцов углей, в том

числе отобранных и “законсервированных” непосредственно в шахте методом замораживания в жидком азоте.

Анализ экспериментальных данных свидетельствует, что кроме трех основных устойчивых модификаций углерода — sp^3 (алмаз), sp^2 (графит), sp (карбин), имеются достаточно устойчивые, но диссипативные и, поэтому, переходные модификации, к которым относятся структуры с максимальным размером областей делокализации, формирующиеся из органических остатков при метаморфизме [7]. Значительная часть углерода в них находится в sp^2 состоянии, что обеспечивает существование полисопряженных систем и делокализацию электронов по π -системе. sp^2 углерод содержится в углеродных цепочках, сшитых между собой непосредственно, либо через мостики углерода в sp^3 состоянии, либо через гетероатомы. Незначительное поглощение в ультрафиолетовой области дает основание полагать, что при метаморфизме и пиролизе, наряду с процессом ароматизации твердых остатков, происходит увеличение размеров областей делокализации электронов по схеме сопряжения неароматического характера.

Несмотря на то что отдельные вопросы, касающиеся атомарно-молекулярного строения угольного вещества, остаются открытыми, полученные результаты, в сочетании с результатами других исследователей, позволяют построить более точную модель процесса газообразования в угольном пласте. Такая модель нами разработана и в ближайшее время, после уточнения отдельных результатов, будет опубликована. Однако прежде, не навязывая своего видения этих явлений, хотелось бы ознакомиться с трактовкой полученных результатов другими специалистами. Основная же цель данной работы — стимулировать исследования в данной области путем привлечения представителей других областей науки, в частности, физики твердого тела, физической и физико-органической химии, сорбции, химии высокомолекулярных соединений и др.

1. *Малинникова О. Н.* Условия образования метана из угля при разрушении // Горн. инф.-анал. бюл. Моск. гос. горн. ун-та. – 2001. – № 5. – С. 95–99.
2. *Захаров А. Г.* Адсорбция реальных газов и ее взаимосвязь с параметрами их состояния // Химия тверд. топлива. – 2006. – № 3. – С. 53–67.
3. *Фейт Г. Н., Малинникова О. Н.* Энергетическая модель развития геомеханических и физико-химических процессов при возникновении газодинамических явлений в угольных пластах // Деформирование и разрушение материалов с дефектами и динамические явления в горных породах и выработках: Матер. XVII Междунар. научн. школы. – Симферополь: Таврич. нац. ун-т, 2007. – С. 295–300.
4. *Фролков Г. Д., Фролков А. Г.* Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18–21.
5. *Крейнин Е. В., Силвестров Л. К.* К вопросу о происхождении метана угольных месторождений и способах его добычи: новая информация // Там же. – 2004. – № 7. – С. 52–55.
6. *Булат А. Ф., Скипочка С. И., Куцева Н. А.* О некоторых особенностях атомной структуры ископаемых углей // Геотехн. механика. – 2006. – № 61. – С. 3–11.
7. *Попов В. К., Русьянова Н. Д., Пластун С. Н.* Метаморфизм и пиролиз твердых остатков // Химия тверд. тела. – 1984. – № 2. – С. 37–42.

*Институт геотехнической механики
им. Н. С. Полякова НАН Украины, Днепропетровск
Институт металлофизики им. Г. В. Курдюмова
НАН Украины, Киев
Днепропетровский национальный университет*

Поступило в редакцию 03.03.2008