

5. Логвиненко Н. В. О некоторых особенностях метазенеза терригенных пород. / Н. В. Логвиненко // Литология и полезные ископаемые. – 1965. – № 3. – С. 70 – 76.
6. Коссовская А. Г., Шутов В. Д. Типы регионального эпигенеза и их связь с тектонической обстановкой на материках и океанах. / А. Г. Коссовская, В. Д. Шутов // Геотектоника. – 1976. – № 2. – С. 15 – 30.
7. Япаскурт О. В. Стадиальный анализ осадочного процесса / О. В. Япаскурт // Литология и полезные ископаемые. – 2008. – № 4. – С. 364 – 376.
8. Бучинська І. В. Катагенетичні зміни глинистих порід вугленосних товщ Донецького і Львівсько-Волинського басейнів у зоні глибинного катагенезу / І. В. Бучинська // Геологія і геохімія горючих копалин – Львів, 1999. – № 1(106). – С. 50 – 53.
9. Карпова Г. В. Глинистые минералы и их эволюция в терригенных отложениях / Г. В. Карпова. – М. : Недра, 1972. – 174 с.
10. Глубинное строение, эволюция флюидно-магматических систем и перспективы эндогенной золотоносности юго-восточной части Украинского Донбасса / А. Л. Александров, В. В. Гордиенко, Е. И. Деревская [и др.] – К. : Изд. ИФИ Укр. науч. асоц., 1996. – 74 с.
11. Копелиович А. В. Постседиментационные преобразования пород иотнийской формации Прионежья / А. В. Копелиович, И. С. Симанович // Проблемы осадочной геологии докембрия, вып. 1, – М. : Недра, 1966. – С. 61 – 79.
12. Лукинов В. В. Тектоника метаноугольных месторождений Донбасса / В. В. Лукинов, Л. И. Пимоненко. – К. : Наукова думка, 2008. – 352 с.
13. Деревська К. І. Постдіагенетичні змінення порід карбону на етапі інверсії і гіпогенного рудоутворення в Донецькому басейні / К. І. Деревська, В. О. Шумлянський, В. А. Новик // Аспекти геології металевих і неметалевих корисних копалин. Зб. наукових праць ІГН НАНУ, присвячена пам'яті проф. В. І. Скаржинського, т.1 – К. : 2002. – С. 55 – 72.
14. Теодорович Г. И. Осадочные минералогеохимические фации / Г. И. Теодорович // Вопросы минералогии осадочных образований. Книги 3-я и 4-я, Львов: – ЛГУ им. И.Франко, 1956. – С. 39 – 56.
15. Гаррелс Р. М. Растворы, минералы, равновесия / Р. М. Гаррелс, Ч. Л. Крайст. – М. : Мир, 1968. – С. 50 – 88.
16. Мурич А. Т. Результаты глубокого бурения в центральной части Донбасса / А. Т. Мурич, А. И. Резников, Э. В. Абражевич и др. // Советская геология, 1975. – № 8 – С. 125 – 131.
17. Седаева К. М. Литогенез моногенетических (баровых) песчаников каменской свиты среднего карбона (C₂⁵) Донецкого бассейна. / К. М. Седаева // Сучасні проблеми літології та мінералогії осадочних басейнів України та суміжних територій: зб. наук. праць ІГН НАН України – К. : 2008. – С. 156 – 164.

УДК 662.7:552.87

Д-р геол.-минерал. наук В. В. Лукинов,

д-р техн. наук В. А. Гончаренко,

инж. Д. А. Суворов (ИГТМ НАН Украины)

ГЕНЕРАЦИЯ МЕТАНА

УГЛЕМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ТЕХНОГЕННЫХ И ПРИРОДНЫХ ТЕКТОНИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ГОРНОМ МАССИВЕ

Пропонується фізико-хімічна модель генерації метану у вугільній речовині і формування в гірському масиві викидонебезпечних зон.

GRNERATION OF METAN BY COAL UNDER INFLUENCE OF TECHNOGENIC AND NATURAL TECTONIC PROCESSES IN A MOUNTAIN RANGE

The physical and chemical model of generation of methane in a coal matter and forming in the mountain range of outburst-prone areas is offered.

Метан угольних месторождений Донбасса является существенным дополнением в энергетику Украины. Его применение позволит укрепить энергетический баланс горных предприятий и повысить безопасность труда шахтеров. Однако до сих пор не ясна природа образования метана, что приводит к боль-

шим ошибкам при оценке его ресурсов и не позволяет широко использовать прогрессивные технологии его переработки. При этом уголь рассматривается как источник углерода, а содержание метана как побочный (вредный) продукт. Традиционный подход к механизму образования метана формулируется на основе сорбционного подхода. В то время как среди исследователей существуют мнения о техногенном образовании метана. При этом расчеты горняков-практиков и некоторых ученых показывают, что выделяющиеся при различных газодинамических явлениях аномальные значения объемов метана даже теоретически не могут поместиться в сорбированном состоянии в объеме выброшенного угля. Переход метана в твердое состояние также ограничивается отсутствием необходимого объема и дополнительного количества энергии для перехода из газовой фазы в твердую.

Ряд исследователей показывают, что существуют предпосылки для выделения значительных объемов метана при его генерации непосредственно в процессе бурения шпуров или скважин в процессе разведки угольных пластов, а также при ведении горных работ в шахтах. Кроме того, различные природные тектонические процессы в силу создания значительных силовых воздействий на горный массив также приводят к генерации метана внутри замкнутого разуплотненного пространства массива.

Исследования, проведенные в ИГТМ НАН Украины, показали, что под воздействием механической энергии определенного вектора в угольном пласте могут образовываться различного рода трещины и высказали предположение об образовании метана на поверхности угольного вещества и скоплении его в трещинном пространстве за счет различного рода физико-химических процессов [1].

Решение проблемы природы образования угольного метана позволит правильно оценивать потенциальные его запасы, а также обосновать предпосылки для изменения технологии ведения горных работ в районе залегания некондиционных угольных пластов или сложных горно-геологических условий разрабатываемого углепородного массива путем создания безлюдных шахт – генераторов метана.

Целью статьи является изучение возможности разработки физико-химической модели генерации угольным веществом метана под влиянием техногенных или природных процессов.

В результате проведения горных работ или вследствие сложных геодинамических процессов природного происхождения, внутри угольного вещества возникают зоны с нарушением сплошности изучаемой нами твердой фазы. Нарушение сплошности это по сути дела рост абсолютного значения трещиноватости материала. Как указывалось ранее [1], в результате процессов природного или техногенного характера, в угольном веществе возникает микротрещиноватая структура с характерным поперечным размером образующихся микротрещин в несколько ангстрем. Мы полагаем, что в результате механического воздействия на угольный массив, внутри угольного вещества и происходят те физико-химические процессы, которые приводят к образованию метана. Мы полагаем, что возникновение в угольном массиве зон с повышенным напряженным

состоянием и является причиной таких процессов. Рассмотрим теоретическую модель процесса генерации метана угольным веществом в этих зонах.

Следствием геодинамического воздействия на горный массив (в том числе и на угольный пласт) является возникновение в нем микротрещиноватой структуры. Рассмотрим отдельную микротрещину с характерным поперечным размером $\Delta x \geq 1 \text{ \AA}$ (рис. 1).

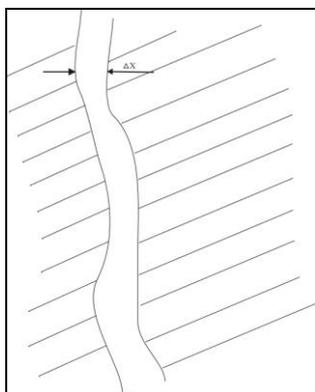


Рис. 1 – Вид характерной микротрещины в угольном веществе

На поверхности такой микротрещины происходит преобразование механической энергии в химическую. Это означает, что на поверхности трещины происходит трибохимический процесс (трибохимия-это область химии, изучающая химические и физико-химические изменения твердых веществ под влиянием механической энергии). Под действием механической энергии природного или техногенного характера, в горном массиве могут происходить различные химические преобразования вещества.

В начале 20-го века В. Оствальд отметил возможность влияния механической энергии на химические реакции [2], что относится к процессам «механохимии», а Кэрри-Ли показал [3], что механическая энергия может инициировать химические реакции, наряду с тепловой энергией, светом или электричеством. Боуден и Тейлор выдвинули модель «горячих точек» [4] для объяснения механического инициирования химических реакций. Они обнаружили, что в процессе трения, за время около $10^{-3} \div 10^{-4}$ с. могут развиваться температуры выше 10^3 K и что именно это может быть существенной причиной индуцированных механически химических реакций. В 50-х годах 20-го века Петерс [5] изучил целый ряд неорганических реакций, протекающих под действием механической энергии. Он оспаривал роль температуры в инициировании реакций, которые активируются механическим путем и придерживался того мнения, что при механическом воздействии идут лишь те реакции, для которых имеются благоприятные термодинамические условия, однако такая точка зрения для многих реакций, активируемых механическим путем, оказывается неверной.

В результате трансформации молекулярных агрегатов угольного вещества в зоне повышенного напряженного состояния, происходит изменение энергии связи атома углерода в этих циклических соединениях. По данным ряда иссле-

дователей [8], происходит уменьшение этой энергии. Атомы углерода находятся в твердой фазе, а водород в ионизированном состоянии находится в объеме образовавшейся микротрещины и вследствие процессов конформации молекул угольного вещества, возрастает вероятность реакции соединения атомов углерода из твердой фазы и атомов водорода из газовой фазы, находящиеся в объеме микротрещины. Т. е., по сути дела идет процесс гетерофазного синтеза метана на поверхности образовавшейся (вследствие геотектонических процессов) микротрещины, где твердой фазой является угольное вещество, а газовая фаза представлена прежде всего ионами водорода.

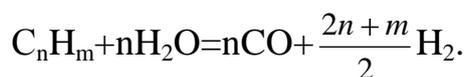
Результатом геодинамического воздействия на угольный массив является не только возникновение в нем микротрещиноватой структуры, но и то, что поверхность такой микротрещины является в процессе образования метана природным катализатором, т. е. на поверхности микротрещины идет автокаталитический процесс:



Следует отметить, что для правильного описания процессов генерации угольным веществом метана, необходимо рассматривать этот процесс с точки зрения термодинамики и химической кинетики, что требует дополнительных экспериментальных и теоретических исследований.

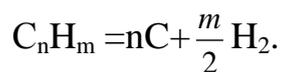
Энергия, которая выделяется в процессе образования метана, на наш взгляд, расходуется на изменение структуры поверхности образующихся в процессе техногенного воздействия на горный массив, микротрещин, молекулярной перестройки этих поверхностей и других физико-химических изменений угольного вещества. На наш взгляд, именно этот положительный баланс энергии и определяет интенсивность истечения метана из угольного массива в ходе техногенного воздействия на него, а точнее сказать - после прекращения этого воздействия.

При воздействии на угольный пласт методом гидроразрыва, используется водно-песчаная смесь, которая подаётся в дегазационную скважину под большим давлением. В результате взаимодействия этой смеси с угольным веществом возможны процессы химического соединения гомологов метана, имеющих в большом количестве в угле, с водой по схеме:



В ходе этой реакции происходит образование в объеме образующихся микротрещин, газовой смеси, состоящей из водорода и окиси углерода. Можно предположить, что техногенное воздействие на угольный массив приводит к тому, что в микрообъеме образующихся трещин происходят сложные физико-химические процессы, приводящие к образованию ионизированного водорода, который может активно вступать в реакцию с углеродом, атомы которого вы-

ходят на поверхность образовавшейся микротрещины, вследствие распада углеводородов по схеме:



При этом поверхность такой микротрещины является природным катализатором этого процесса.

В угольном массиве, который не подвергнут техногенному или природному динамическому воздействию, циклические молекулярные соединения в результате процессов метаморфизма имеют конформационное строение в виде «кресла» (рис. 2).

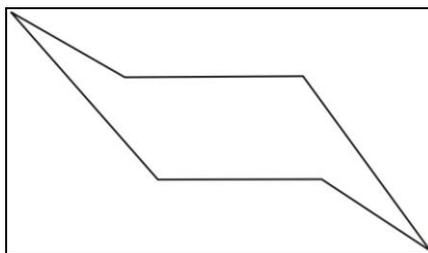


Рис. 2 – Схематическое строение молекул угольного вещества

Такое строение циклических молекул [10] обеспечивает то, что такие молекулярные соединения «укладываются» в длинные цепочки (рис. 3).

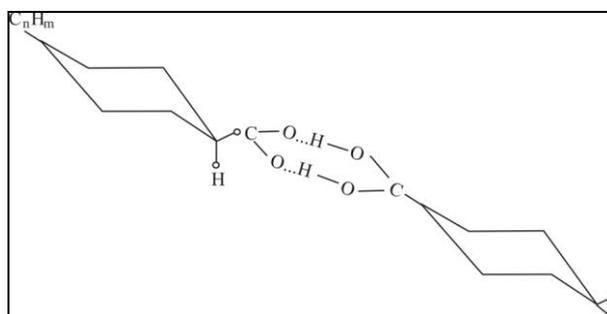


Рис. 3 – «Цепочное» строение угольного вещества

В результате воздействия на угольное вещество, в нем возникают зоны повышенного напряженного состояния и образуется микротрещиноватая структура. Такое воздействие на угольный массив приводит к тому, что циклические молекулярные соединения трансформируются и возникают их конформационные изомеры в виде «кресла». Это означает, что в данной системе происходит преобразование механической энергии в химическую. Химическое преобразование вещества – это не только окислительно – восстановительные реакции в структуре угля, но и его изомерное преобразование. Если нет глобального притока в угольный массив кислорода или других химически активных элементов, то в нем не будут происходить окислительно – восстановительные реакции, а

будет иметь место лишь трансформация тех циклических молекулярных соединений, из которых состоит уголь. Такая трансформация, т. е. конформационный переход из состояния «кресло» в состояние «седло» приведет к тому, что в системе будет изменяться электронная плотность в таких молекулах. Электронная плотность связана с гибридизацией атомов углерода, т. е. в системе возникнут sp^3 -гибридизованные электронные облака. Такая гибридизация электронной плотности характерна для атомов углерода в молекуле метана. Схематически данный процесс можно представить следующей схемой (рис. 4):

Циклические молекулы угольного вещества трансформируются благодаря трибохимическому эффекту таким образом, что электронная плотность на поверхности микротрещины увеличивается (рис. 5). Это приводит к росту числа атомов углерода, которые могут вступать в энергетически выгодную реакцию соединения с водородом, что приводит к генерации системой метана и как следствие к возникновению достаточно сложной геометрии данной поверхности.

Что может удерживать возросшую электронную плотность на поверхности микротрещины в стационарном состоянии? На наш взгляд, помимо трибохимического эффекта, в такой системе возникает механоэлектрический эффект, который приводит к появлению положительного заряда вследствие выхода ионизированного водорода в межтрещинное пространство. У циклических молекул угольного вещества уже произошла sp^3 -гибридизация и, следовательно, атомы

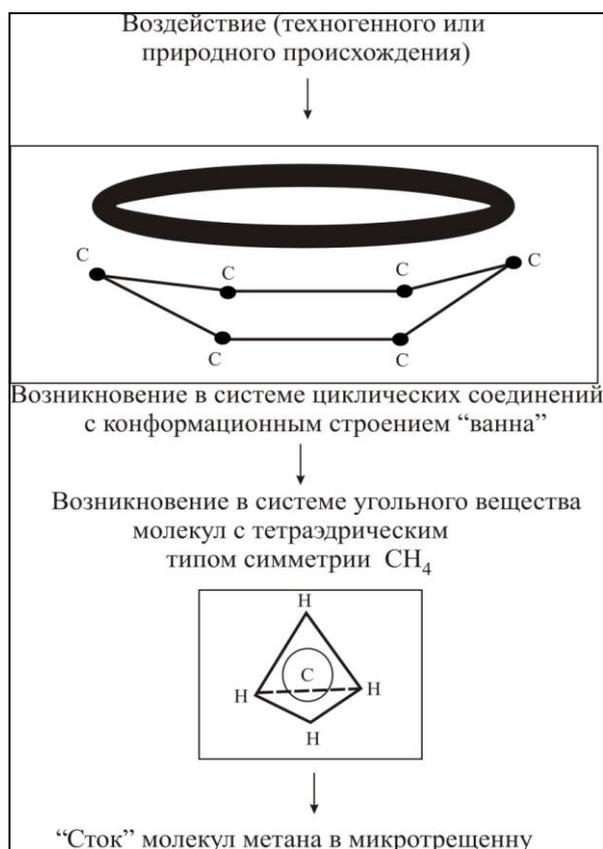


Рис. 4 – Схематическое образование молекул метана в угольном веществе

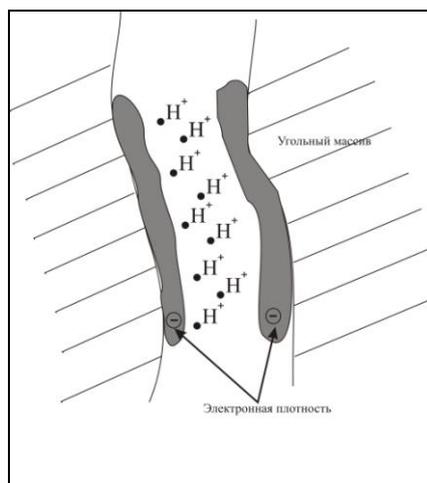


Рис. 5 – Увеличение электронной плотности на поверхности микротрещины

углерода могут интенсивно образовывать с ионами водорода H^+ молекулы метана. При образовании микротрещины, внутри угольного вещества возникает на поверхности такой трещины электромагнитное поле. Действие электрической составляющей этого поля на атомы, из которых состоит эта поверхность, приведет к тому, что суммарный положительный заряд будет смещаться от этой плоскости к межтрещенному пространству, а отрицательная внутрь неё.

Нами предполагается, что на поверхности такой микротрещины возникает переменное электромагнитное поле с достаточно сложной геометрией. При этом мы считаем, что атомы углерода, которые составляют подавляющее большинство в угле, расположены в таком поле так, как если бы они находились на адсорбирующей поверхности.

На все заряды угольного вещества, находящиеся в зоне такой микротрещины, будет действовать возникшее в результате геодинамических процессов, электромагнитное поле. В результате такого взаимодействия, отрицательные заряды сместятся против поля, а положительные по полю. Такое перемещение зарядов (т. е. по сути дела возникает электрический ток) будет продолжаться до тех пор, пока не установится распределение электрических зарядов, при котором электромагнитное поле во всех точках внутри угольного вещества не обратится в ноль. Это означает, что электромагнитное поле внутри угля (вне зон с трещиноватой структурой) отсутствует, т. е. $\vec{E}=0$. Следует отметить, что процесс такого перераспределения зарядов происходит мгновенно, в течение долей секунды. Так как в рассматриваемом угольном веществе поле везде равно нулю, то плотность избыточных (нескомпенсированных) зарядов внутри него всюду равна нулю, т. е. $\rho=0$. Избыточные заряды появляются лишь на поверхности образовавшейся микротрещины. Поверхностная плотность этих зарядов имеет определенное значение, причем эта величина имеет различное значение для разных точек поверхности. Следует отметить, что избыточный поверхностный заряд находится в очень тонком слое, причем толщина этого слоя \sim нескольких ангстрем.

Поверхность микротрещины, которая образуется в результате динамического воздействия на угольный массив, является в достаточно большой степени фрактальной. Если подходить формально, с чисто геометрической точки зрения, то площадь такой поверхности увеличивается по мере роста внешней нагрузки, хотя эта зависимость и не является линейной. Угольное вещество – это прежде всего физико-химический природный объект, основу которого (в процентном и весовом) отношении составляют атомы углерода. Это означает, что при фрактальном рассмотрении данного вопроса, необходимо ограничиться понятием минимальной величины длины - радиусом атома углерода. Эта величина составляет около $2,6 \text{ \AA}$, причем эта цифра приведена для иона C^{4+} , без учета размера тех электронов и их электронных облаков, которые существенно увеличат эту цифру. Используя эту величину, а так же тот факт, что в результате техногенного или же природного воздействия на угольный массив, фрактальность микротрещиноватой структуры будет находиться в диапазоне с размерностью Хаусдорфа-Безиковича $D_{\text{микро}}=2\div 3$, а эта же величина для процесса образования микротрещин имеет значение $D_{\text{тр.}}=2,6\div 2,74$, [6]. Следует отметить, что эта же размерность имеет такую величину для начальных стадий процесса разрушения, а в области потери несущей способности эта величина равна $D_{\text{тр.}}=2,31\div 2,18$. Методами фрактального анализа, можно показать, что, учитывая величину $D_{\text{микро}}$ и $D_{\text{тр.}}$, величина числа атомов углерода, которые находятся на поверхности таких микротрещин, может возрасть в сотни ($\sim 10^2$) раз.

Атомы углерода химически связаны, прежде всего, с атомами водорода, что приводит к возникновению в угольном веществе достаточно сложных по своему строению органических соединения. Наличие на поверхности образовавшейся микротрещины электромагнитного поля, приводит к тому, что такое молекулярное соединение будет находиться в возбужденном состоянии, а это, в конечном счете, при увеличении её поперечного размера, приведет к «стоку» этих молекул в межтрещинное пространство. При этом, мы полагаем, что это будут молекулы метана с тетраэдрическим строением молекул.

Достаточно часто в научных публикациях приводятся разнообразные структурные формулы строения угольного вещества [7]. Большое внимание в этих работах уделяется тому факту, что основу вещественного состава угля, составляют циклические соединения. Основу таких соединений могут составлять молекулы со структурой бензольного кольца. Не нарушая общности нашего подхода, рассмотрим поведение такого соединения в зоне повышенного напряженного состояния, а точнее на поверхности образовавшейся микротрещины. Экспериментальные данные показывают, что все атомы углерода бензольного кольца лежат в одной плоскости. Каждый атом углерода в бензольном цикле связан с тремя окружающими его атомами за счет своих sp^2 -гибридных орбиталей. Образуемые ими σ -связи лежат в одной плоскости и составляют дуг с

другом углы в 120° . Эти связи соединяют шесть атомов углерода в шестичленный цикл. К каждому атому углерода присоединен один атом водорода таким образом, что при этом каждый атом углерода образует три связи (рис. 6).

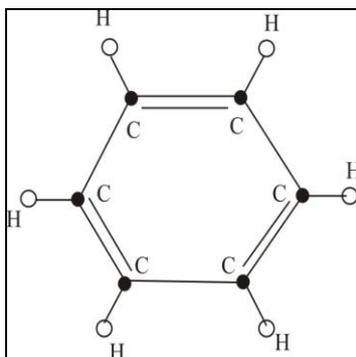


Рис. 6 – Циклическое строение молекул угольного вещества

Оставшаяся на каждом атоме углерода негибризованная p -орбиталь направлена перпендикулярно к плоскости sp^2 -гибридных орбиталей и на ней содержится один электрон. Перекрывание такой p -орбитали с аналогичными p -орбиталями соседних атомов приводит к тому, что в молекуле бензола образуется система π -электронов, делокализованная или иначе говоря «размазанная» по всему углеродному циклу, поэтому π -связи выглядят в бензольном цикле как пара тороидов, лежащих один над другим, выше и ниже углеродного цикла (рис. 7).

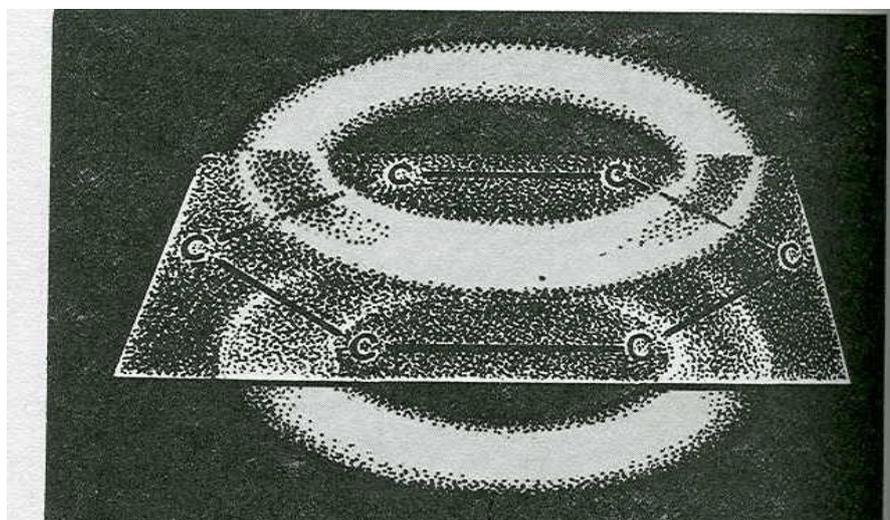


Рис. 7 – Электронная плотность в циклических молекулах

Молекулу бензола называют резонансным гибридом. Следует отметить, что понятие резонанса представляет собой модель, предназначенную для объяснения экспериментальных и теоретических результатов и является лишь попыткой описать строение некоторых молекул типа бензола. Бензол является устойчивым соединением благодаря такой делокализованности π -электронов. Если бы эти π -электроны были локализованы, то сумма энергий шести простых свя-

зей и трех двойных не определяла бы устойчивость молекулы. Стабилизирующее влияние резонанса, т. е. делокализации π -электронов, обнаруживается не только в бензоле, но и в самых разнообразных его производных, содержащих ароматические циклы.

В результате возникновения на поверхности микротрещин электромагнитного поля, происходит смещение электронной плотности от плоскости, в которой расположены атомы углерода такой молекулярной конструкции как бензол. В результате такого процесса возникают электронные облака атома углерода с sp^3 -гибридизацией. Такие sp^3 -гибридизованные электронные облака характерны именно для молекул с тетраэдрическим типом симметрии, т. е. типа метана CH_4 (рис. 8).

Это означает, что в данной системе атомы углерода могут образовывать молекулы метана и если возникающие в угольном веществе микротрещины превратятся в коллектора, то они могут в них «свалиться», что и приведет к резкому росту генерируемого угольным веществом метана.

Электростатические явления весьма разнообразны и широко распространены в природе. Возникновение электростатических зарядов при механическом воздействии на твердые тела принято называть трибоэлектрическим эффектом.

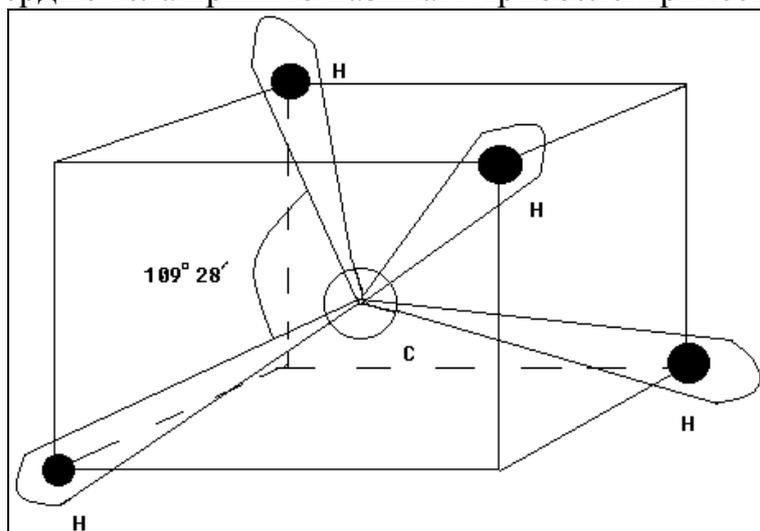


Рис. 8 – Тетраэдрическое строение молекул угольного вещества

В процессе трения или контакта электрилизуются все вещества: диэлектрики, полупроводники и металлы, но степень их электризации различна.

Можно считать установленным, что плотность и закономерности возникновения зарядов при трибоэлектрическом эффекте определяется совокупным влиянием двух групп факторов: 1) к первой из них относятся химический состав, структура, удельное электрическое сопротивление и характер поверхности контактирующих или механически действующих друг на друга сред, 2) а ко второй относятся внешние условия, при которых проявляется трибоэлектрический эффект. К таким факторам относится температура, давление, влажность и характеристики как внешнего, так и внутреннего электромагнитного поля.

Во многих статьях выдвигается гипотеза о том, что в период выбросов имеется дополнительная активационная десорбция молекул газа под действием механоэмиссии горных пород при их разрушении. Речь идет о том, что при разрушении угольного массива за счет соударения и трения его частиц механическая энергия превращается в акустическую, электромагнитную и другие виды энергии. Многие исследователи полагают, что часть вновь образовавшихся видов энергии расходуется на активацию сорбированных молекул газа, способствуя тем самым преодолению барьера притяжения. Из углехимии известно, что при разрушении угля имеет место механодеструкция, т. е. отщепление от макромолекулы угля газообразных продуктов: окиси углерода, метана, водорода, непредельных углеводородов и пр. В рамках углехимических теорий механодеструкция рассматривается на уровне макромолекулярных и молекулярных решений. В этой гипотезе считается, что при разрушении угля протекают процессы механоэмиссии-излучение ускоренных заряженных частиц в виде радикалов, ионов, электронов. Эти исследователи увязывают гипотезу о механоэмиссии с сорбционными процессами, в результате которых при активации сорбированных молекул газа возникает дополнительное газовыделение, определяющее выбросоопасное состояние массива. Было доказано, что выбросоопасные породы обладают повышенной пьезоактивностью, которая является источником истечения электронов высокой энергии угольного массива при трении разрушенных частей.

Таким образом, приведенная физико-химическая модель генерации метана в углепородном массиве позволяет объяснить механизм его образования под влиянием силовых полей, возникающих при природных (тектонических) или техногенных процессах. Такой подход позволяет пересмотреть традиционные методы оценки запасов метана и совершенствовать его технологию добычи и использование.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукинов В.В. О механизме генерации метана угольным пластом в процессе горных работ / В. В. Лукинов, В. А. Гончаренко, Д. А. Суворов // Геотехническая механика: Межвед. сб. научн. тр. / ИГТМ НАН Украины. – Днепропетровск, 2004. – Вып. 50. – С. 264 – 269.
2. Ostwald W. Handbuch der allgemeine Chemie. В. I. Leipzig, 1919. – S. 70.
3. Carey-Lea M., Phil Mag., 34.
4. Боуден Ф. П. Трение и смазка твердых тел / Ф. П. Боуден, Д. Тейбор. Пер. с англ. – М. : Машиностроение, 1968.
5. Симионеску К. Механохимия высокомолекулярных соединений / К. Симионеску, К. Опра. Пер. с рум. – М. : Мир. 1970.
6. Булат А. Ф. Фрактальная природа углепородных массивов / А. Ф. Булат, В. В. Лукинов, В. В. Репка // Уголь Украины, 1993. – С. 37 – 39.
7. Ван-Кревелен Д. В. Наука об угле / Д. В. Ван-Кревелен, Ж. Шуер. – Госгортехиздат, 1960.
8. Дашевский В. Г. Конформационный анализ органических молекул / В. Г. Дашевский. – М. : Наука. - 1982. – 325 с.
9. Федосеев С. Д. Полукоксование и газификация твердого топлива / С. Д. Федосеев, А. Б. Чернышев. – Госгортехиздат, 1960. – 241 с.
10. Ногради М. Стереохимия / М. Ногради, пер. с англ. – М. :