

УДК 622.831.322

ВЫДЕЛЕНИЕ МЕТАНА ПРИ РАЗРУШЕНИИ МИКРОСТРУКТУРЫ УГЛЯ

С. А. Шепелева¹, В. В. Дырдин¹, В. С. Лудзиш², В. Б. Попов²

¹Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева,

E-mail: shepelevasa@kuzstu.ru, ул. Весенняя, 28, 650000, г. Кемерово, Россия

²АО “НЦ ВостНИИ”, ул. Институтская, 3, 650002, г. Кемерово, Россия

Экспериментально измерено газовыделение при разрушении образца угля в мельнице. По методике ИГД им. А. А. Скочинского рассчитано количество газа, которое может выделиться из угля в зависимости от размера его частиц. Образцы отбирались с выбороопасного угольного пласта. Установлено, что уменьшение размеров частиц угля до 0.1 мм повышает газовыделение в несколько раз. Разработана модель силового взаимодействия молекул метана в микропористой структуре с поверхностью макромолекулы угля и методика расчета газовыделения из угля в зависимости от степени его разрушения.

Газодинамические явления, газовыделение, метан, механическое разрушение, угольный пласт, частицы угля, тонкодисперсная угольная пыль, поровое пространство

DOI: 10.15372/FTPRPI20240513

EDN: NTQZBC

Проблема внезапных выбросов угля и газа при подземной разработке угольных пластов весьма актуальна. Дискутируется вопрос о количестве выбрасываемого метана, которое как минимум на порядок превышает количество метана, определяемое природной газоносностью. При достаточно быстром разрушении угольного пласта даже небольшого давления газа достаточно для выброса угля в горную выработку и интенсивного газовыделения [1]. Быстрое и объемное газовыделение из угля наиболее возможно в пластах, содержащих наряду с прочным углем нарушенные, перетертые пачки углей малой прочности [2–5]. Для характеристики газодинамического режима призабойной части угольного пласта важно оценить газодинамические свойства пласта в зависимости от степени его нарушения.

В [6] приведена категорийность шахт Кузбасса по вредным газам: опасные — 17; сверхкатегорные — 26; категория III — 8; категория II — 6; категория I — 6. Из функционирующих шахт Кузбасса наиболее опасные по выбросам — “Первомайская”, “Березовская”, “Чертинская-Коксовая”. В Кузбассе за 2013–2021 гг. зарегистрировано семь внезапных выбросов угля и газа, сопровождающихся травмированием и гибелью рабочих. Выявлено, что выделяется газа гораздо больше, чем следует из природной газоносности и объема выброшенной горной массы.

Так, 14.09.2020 г. в подготовительном забое осевого штрека № 553 на шахте “Чертинская-Коксовая”, г. Белово, произошел внезапный выброс угля и газа. Выброс зафиксирован при зачистке комбайном забоя осевого штрека [7], который предположительно находился вблизи оси синклинали складки, где уголь был разрушен силами горного давления до пылевидного состояния. Согласно заключению АО “НЦ ВостНИИ”, забой был остановлен. Спустя несколько дней на место выброса направлен машинист проходческого комбайна для зачистки забоя. После нарушения небольшой перемычки произошел внезапный выброс (396 т горной массы и $89\,515\text{ м}^3$ газовоздушной смеси). Природная газоносность угля шахты “Чертинская-Коксовая” составляет $21.5\text{ м}^3/\text{т}$, следовательно, должно быть выброшено ~ 8.5 тыс. м^3 газа, но в реальности оказалось больше.

В [2] разработана методика расчета количества газа, которое может выделяться из угля в зависимости от размера его частиц. Она основана на определении фракционного состава угля и его сорбционных свойств. Для этого отобраны пробы из 63 шахтопластов на 5 шахтах Донбасса. По данным анализа угольных проб рассчитывалось количество метана, которое может выделяться в течение 30 мин при разрушении 1 т угля каждой пачки. Выявлено, что на разных шахтах и участках при разрушении угля одного и того же пласта выделяется различное количество метана, зависящее от изменения структуры пластов на шахтах и от сорбционной емкости угля. Уголь нарушенных пачек исследуемых пластов Донбасса содержит значительный процент фракций частиц меньше 100 мкм [2]. С помощью оптического, седиментометрического методов и ситового анализа установлено, что в таких пробах преобладают частицы с радиусом $\sim 10\text{ мкм}$.

Полученные данные для угольных пластов Донбасса свидетельствуют о том, что количество метана, которое может выделяться при быстром разрушении угольного пласта зависит от мощности нарушенных пачек угля и его сорбционной емкости [2]. Поднятые вопросы о дисперсионном составе природных углей после механических нагрузок, подобных пригрузкам в разрабатываемом угольном пласте, нуждаются в дальнейшем изучении и экспериментальном подтверждении. Предложенная методика требует сложных и длительных экспериментов по определению сорбционной емкости и пористости углей.

Цель настоящей работы — теоретический расчет предполагаемого газовыделения, сопровождающего разрушение угля, и его сравнение с экспериментальными данными газовыделения, сопутствующего разрушению проб угля выбросоопасных угольных пластов. Для этого на особо опасной по внезапным выбросам угля и газа “Шахте им. С. Д. Тихова” из пласта 23 (по геологическому прогнозу природная газоносность шахты составляет $20\text{ м}^3/\text{т}$), расположенного на глубине 310 м, отбирались пробы угля массой $\sim 500\text{ г}$. С нескольких участков пласта брались по две пробы. Одна проба помещалась в герметичный контейнер и доставлялась в лабораторию для исследования газовыделения при механическом разрушении в мельнице по методике [8], другая подвергалась механическому разрушению и после каждого цикла разрушения измерялся средневзвешенный размер частиц угля. По экспериментальным данным газовыделения, полученным при разрушении проб угля, строилась зависимость газовыделения от средневзвешенного радиуса частиц (рис. 1). Минимальный размер частиц после разрушения в мельнице 1 – 5 мм.

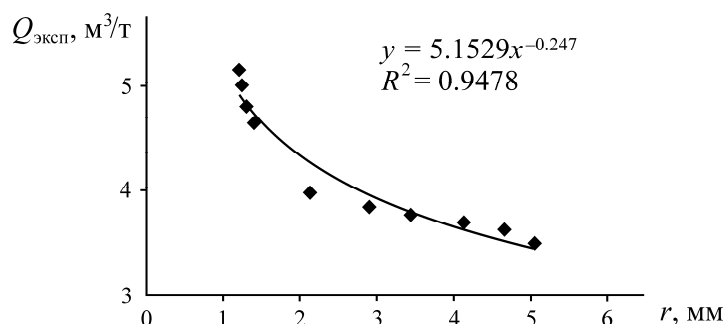


Рис. 1. Зависимость газовой выделенности от средневзвешенного радиуса частиц r

Объем метана V_i , выделяемый из угля при разрушении, в зависимости от фракционного состава рассчитывался по методике [2]. Использовались данные о средневзвешенном радиусе частиц при разрушении угля в механической мельнице. Введены следующие условия: для учета диффузии метана в течение 10 мин средний коэффициент принят постоянным ($1.5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$); давление газа на поверхности угля при его разрушении падало с 10 до 1 атм; уголь разрушался на сферические частицы. Данные гранулометрического состава образцов угольной пыли с частицами диаметром менее 1 мм для расчетов взяты из [9]. Результаты представлены на рис. 2.

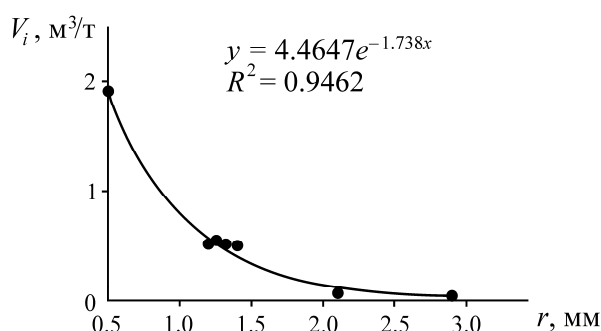


Рис. 2. Зависимость выделившегося объема метана V_i от радиуса частиц r

Расчет газовой выделенности по методике [2], в основе которой рассматриваются процессы диффузии, сорбции и другие, дает газовой выделенности на порядок меньшее по сравнению с экспериментом при размере частиц $\sim 1 \text{ мм}$. Расчет и эксперимент показали увеличение газовой выделенности при разрушении частиц угля до $0.5 - 1.0 \text{ мм}$. В настоящее время методики, позволяющей получить при разрушении средневзвешенный размер частиц угля $\sim 2 - 5 \text{ мм}$, не существует. Вероятно, при разрушении угля в массиве силами горного давления до состояния тонкодисперсной угольной пыли газовой выделенности должно быть значительным. Это возможно в местах геологических нарушений, при образовании антиклинальных и синклиналиных складок, где проницаемость угля практически нулевая. Такие зоны угольных пластов зачастую относят к опасным по внезапным выбросам угля и газа. Подобное возможно и в зонах пликтивных нарушений. В данном контексте растет интерес к изучению физических процессов, связывающих молекулы метана в тонкой и ультратонкой структуре угля. Специалисты пытаются понять, почему при внезапных выбросах угля и газа выделяются большие объемы газа, чем следует из геологических прогнозов [10].

Лабораторные исследования физико-химических свойств углей Кузбасса показали, что наибольшей удельной поровой поверхностью обладают угли марки Д (35–1220 м²/г), удельный объем микропор в углях различных марок достигает 80.5–93.8 % от общего объема пор [11, 12]. В [13, 14] выдвинуто предположение, что значительная часть природного метана содержится в микропоровой структуре каменного угля, при которой диаметр пор составляет 20 Å. Об этом свидетельствует и дегазация выбросоопасных пластов с помощью пластовых скважин. Для ее оценки на основе линейного закона фильтрации Дарси в [14] рассчитана скорость фильтрации метана и количество отсасываемого метана при дегазации угольного пласта с помощью скважины. Результаты эксперимента и расчетов показали, что в первые сутки удаляется свободный метан из поровой структуры (из макропор и с поверхности близлежащих трещин), затем эффективность дегазационного процесса резко падает. Можно предположить, что молекулы метана, находящиеся в микропористой структуре и составляющие большую часть природной газоносности каменного угля, не могут быть удалены с помощью дегазации вследствие их достаточно сильной связи с поверхностью угля.

РАСЧЕТ ГАЗОВЫДЕЛЕНИЯ ПРИ РАЗРУШЕНИИ УГЛЯ ДО СОСТОЯНИЯ ТОНКОДИСПЕРСНОЙ ПЫЛИ

С целью изучения физического состояния молекул метана в микропорах угля рассчитывалась потенциальная энергия U и сила взаимодействия молекул метана с поверхностью угольного вещества [15]:

$$U = -\frac{\pi}{6} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} d_B^2 \alpha_A + \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) n_A \frac{\theta_A}{(\alpha_B + Z)^3} \left(1 - \frac{Z}{2\rho} \right)^{-3}.$$

Здесь d_B — дипольный момент молекулы адсорбата B ; α_A , α_B — поляризуемость молекул адсорбента A и адсорбата B ; I_A , I_B — потенциал ионизации молекул A и B ; ρ — радиус кривизны поверхности адсорбента; Z — расстояние геометрического центра молекулы адсорбата до поверхности адсорбента; n_A — концентрация молекул адсорбента; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума; $\theta_A = [1 - (r_A / 2\rho)^2]^{-2}$ — протяженность молекулы адсорбента в направлении нормали к поверхности; r_A — радиус молекулы адсорбента.

Сила притяжения молекулы адсорбата к адсорбенту F_Z определялась следующим образом:

$$F_Z = -\frac{\partial U}{\partial Z} = \frac{\pi}{6} \left(\frac{d_A^2 \alpha_B}{4\pi\epsilon_0} + \frac{3}{2} \alpha_A \alpha_B \frac{I_A I_B}{I_A + I_B} \right) \times \\ \times n_A \left\{ \left[\frac{XX}{(Z + \alpha_B)^3} - \frac{3\theta_A}{(Z + \alpha_B)^4} \right] \left(1 - \frac{Z}{2\rho} \right)^{-3} + ZZ \cdot YY \right\}, \\ XX = -4 \left[1 - \left(\frac{r_A}{2\rho} \right)^2 \right]^{-3} \frac{r_A^2}{(Z + \alpha_B)^3}, \quad YY = \frac{3}{2\rho} \left(1 - \frac{Z}{2\rho} \right)^{-4}, \quad ZZ = \frac{\theta_A}{(Z + \alpha_B)^3}.$$

В расчетах брались справочные данные [16, 17] и аддитивные схемы: концентрация атомов углерода (адсорбент) $n_C = 0.534 \cdot 10^{29}$ 1/м³ и молекул метана (адсорбат) $n_{CH_4} = 0.0024 \cdot 10^{29}$ 1/м³. Результаты представлены на рис. 3. На расстоянии Z_1 расположен первый слой молекул мета-

на, на Z_2 и Z_3 — второй и третий слои ($Z_1 = 2.07 \text{ \AA}$, $Z_2 = 4.14 \text{ \AA}$, $Z_3 = 6.21 \text{ \AA}$). Силы взаимодействия молекул метана, расположенных в первом слое у поверхности угольного вещества, на два порядка превосходят по модулю аналогичные силы притяжения молекул метана последующих слоев [18]. Энергия взаимодействия молекул второго и последующих слоев сравнима с энергией теплового движения $\sim 3 \text{ кДж/моль}$ при $T = 300 \text{ К}$. Молекулы метана в первом слое оказываются закрепленными на поверхности угольного адсорбента (они не подвержены сорбции/десорбции) и в свободное состояние могут переходить только при разрушении тонкой поровой угольной структуры.

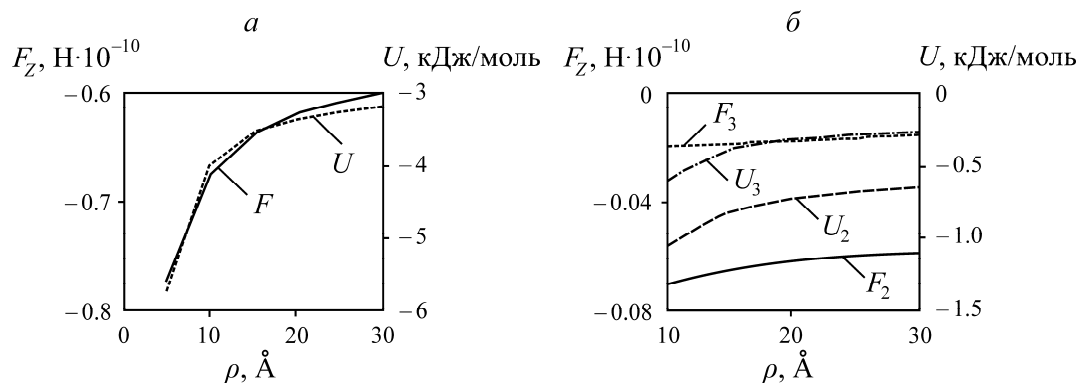


Рис. 3. Зависимость потенциальной энергии U и силы F_Z взаимодействия молекулы метана с поровой поверхностью угольного вещества от радиуса микропоры ρ : *a* — для молекул метана, расположенных в первом слое; *б* — для молекул метана из второго и третьего слоев

Для объяснения результатов процесса газовыделения при разрушении микропоровой структуры разработана методика расчета газовыделения из частиц угля в зависимости от их радиуса r_p (рис. 4). Значение r_p рассматривалось в пределах макропоры 200–250 нм.

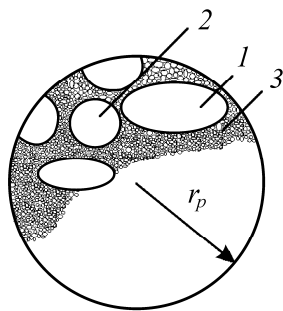


Рис. 4. Модель поверхности частицы угольной пыли при ее сечении плоскостью, проходящей через диаметр: 1 — макропоры; 2 — переходные поры; 3 — микропоры

Площадь поверхности частицы угля определялась как $S_p = 4\pi r_p^2$. Зная процентное содержание и размеры микропор (55 %), переходных (28 %) и макропор (17 %) [19], можно вычислить количество пор каждого вида на поверхности частицы угля:

$$N_{\text{макро}} = \frac{0.17S_p}{\pi r_{\text{макро}}^2}, \quad N_{\text{перех}} = \frac{0.28S_p}{\pi r_{\text{перех}}^2}, \quad N_{\text{микро}} = \frac{0.55S_p}{\pi r_{\text{микро}}^2}.$$

Здесь $r_{\text{макро}} = 100$ нм, $r_{\text{перех}} = 50$ нм, $r_{\text{микро}} = 2$ нм — средний радиус макро-, переходных и микропор. Число пор каждого вида на поверхности одной частицы угля для указанного диапазона диаметров составляет, шт.: $N_{\text{макро}} = 2 \div 4 \cdot 10^3$, $N_{\text{перех}} = 17 \div 28 \cdot 10^3$, $N_{\text{микро}} = 22.0 \div 34.4 \cdot 10^3$.

Количество молекул метана в порах каждого типа по [20] составляет

$$N = \frac{V_{1/2}}{V_{\text{CH}_4}},$$

где $V_{1/2}$ — половина объема микро-, макро-, переходной поры, соединяющейся с поверхностью частицы угля; $V_{\text{CH}_4} = 3.71 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ — объем, занимаемый молекулой метана радиусом 0.21 нм.

Из половины макропоры может выделиться $56.4 \cdot 10^6$ молекул метана, из половины переходной поры — $7.1 \cdot 10^6$, из микропоры — 451. Общее число молекул метана составляет $243 \div 440 \cdot 10^6$ шт., число молей метана, который выделится из пор, соединяющихся с поверхностью частицы угля, — $4.04 \div 7.31 \cdot 10^{-16}$ моль.

Рассмотрим в первом приближении частицу угля как сферу, согласно теории плотной упаковки шаров [21]. Число частиц данного размера в 1 т угля равно

$$N_p = \frac{\left(\frac{1}{2r_p}\right)^3}{0.74}.$$

Принимая $r_p = 200 - 250$ нм, имеем $1.1 \div 2.1 \cdot 10^{19}$ частиц угля на 1 т. Умножаем число частиц на число молей газа, который может выделиться с поверхности одной частицы, и используем уравнение состояния. В результате объем газа на 1 т угля, способного выделиться при разрушении угля до частиц 200–250 нм, равен $V_{\text{расч}} = 194 \div 243 \text{ м}^3$.

Разрушение угля до размеров микропористой структуры позволяет высвободить метан из микропорового пространства. Причем объем метана, выделяющегося из микропористой структуры несопоставим с объемом метана, выделяющегося из частиц угля ~ 1 мм.

Рассчитаем газовыделение при внезапном выбросе, произошедшем 14.09.2020 г. в подготовительном забое осевого штрека № 553 шахты “Чертинская-Коксовая” с учетом пористой структуры углей Кузбасса. Вычислим число пор на поверхности частиц, средний радиус которых 200 нм. Суммарное количество пор каждого вида на поверхности частицы угля согласно [19] составляет 22021 шт., согласно [11] — 35 605 шт. Общее число молекул метана равно $85.5 \div 289.2 \cdot 10^6$ шт., число молей метана, который выделится из пор, соединяющихся с поверхностью частицы угля — $1.4 \div 4.8 \cdot 10^{-16}$ моль. Принимая радиус частиц угля 200 нм, получим $2.1 \cdot 10^{19}$ частиц угля на 1 т, с поверхности которых может выделиться объем газа $V_{\text{расч}} = 72 \div 194 \text{ м}^3$ на 1 т угля. При внезапном выбросе выброшено 396 т горной массы и $89\,515 \text{ м}^3$ газовоздушной смеси, а расчетное значение объема газовыделения $28.5 \div 76.8 \cdot 10^3 \text{ м}^3$, т. е. достаточно близкое к реальному.

ВЫВОДЫ

На основе рассмотрения гранулометрического состава угольной пыли с помощью разработанной методики можно объяснить, почему при внезапных выбросах угля и газа выделяется газ в больших объемах, чем при определении природной газоносности угольного пласта. Установлено, что основная масса газа находится в ультратонкой структуре угля и не может ее покинуть вследствие значительных сил, связывающих молекулы метана с угольной матрицей.

Основное газовыделение при внезапных выбросах угля и газа происходит вследствие механического разрушения микропористой структуры угля. При снятии минимального главного напряжения возможно резкое снижение прочности угля (под совместным действием сил упругого восстановления формы сжатого угля и давления газа, действующего на растяжение) и его разрушение до частиц, сравнимых с размерами тонкодисперсной угольной пыли. Зная структуру угольного пласта, можно оценить эффективность различных методов дегазации, основанных на ламинарной фильтрации газа к дегазационной скважине.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Физико-химия** газодинамических явлений в шахтах / ред. В. В. Ходот. — М.: Наука, 1973. — 137 с.
2. **Иванов Б. М., Фейт Г. Н., Яновская М. Ф.** Механические и физико-химические свойства углей выбросоопасных пластов. — М.: Наука, 1979. — 196 с.
3. **Fenghua An, Yu Yuan, Xiangjun Chen, Zhiqiang Li, and Liyang Li.** Expansion energy of coal gas for the initiation of coal and gas outbursts, *Fuel*, 2019, Vol. 235. — P. 551–557.
4. **Junqian Li, Shuangfang Lu, Pengfei Zhang, Jianchao Cai, Wenbiao Li, Siyuan Wang, and Wenjun Feng.** Estimation of gas-in-place content in coal and shale reservoirs: A process analysis method and its preliminary application, *Fuel*, 2020, Vol. 259. — 116266.
5. **Meng Tang, Xiangtao Kang, Jiachi Ren, Lin Gao, Zhenqian Ma, and Dezhong Kong.** Mining stress distribution and gas drainage application of coal seam group under fault influence, *Disaster Mechanisms Linked to the Role of Fluids in Geotech. Eng.*, 2022, Vol. 2022. — 8432024.
6. **Годовые отчеты** о результатах деятельности Сибирского управления Федеральной службы по экологическому, технологическому и атомному надзору за 2013–2021 гг. [Электронный ресурс]. URL: <http://usib.gosnadzor.ru/about/reports>.
7. **Охрана труда** и промышленная безопасность // Информ. бюлл.: ежемесячный информационно-аналитический, статистический, производственный журнал. — 2020. — № 11. — С. 30–37.
8. **Дырдин В. В., Ким Т. Л., Фофанов А. А., Плотников Е. А., Воронкина Н. М.** Газовыделение при механодеструкции угля // *Горн. журн.* — 2019. — № 5. — С. 44–53.
9. **Ефимова О. С., Федорова Н. И., Созинов С. А., Исмагилов З. Р.** Химический и гранулометрический состав угольной пыли из дегазационной установки шахты // *Химия в интересах устойчивого развития.* — 2018. — № 26. — С. 597–602.
10. **Ордин А. А., Тимошенко А. М., Ботвенко Д. В.** Оценка влияния фракционного состава угля на метановыделение в высокопроизводительных очистных забоях // *ФТПРПИ.* — 2020. — № 5. — С. 140–145.
11. **Зыков И. Ю., Звекон А. А., Дудникова Ю. Н., Федорова Н. И., Исмагилов З. Р.** Текстуальные характеристики углеродных сорбентов из каменных углей различных стадий метаморфизма // *Вестн. КузГТУ.* — 2019. — № 4. — С. 64–69.
12. **Козырева Е. Н., Непейна Е. С., Цуран Е. М., Плаксин М. С.** Оценка сорбционной метаноемкости коксующихся углей Кузбасса // *Кокс и химия.* — 2017. — № 10. — С. 36–41.
13. **Эттингер И. Л.** Газоемкость ископаемых углей. — М.: Недра, 1966. — 223 с.
14. **Дырдин В. В., Пылыгалов Ю. И., Лудзиш В. С., Шепелева С. А., Терехов А. Н., Потапов П. В., Фофанов А. А., Ким Т. Л.** К вопросу образования “закрытых” пор в каменном угле // *Вестн. НЦ “ВостНИИ” по промышленной и экологической безопасности.* — 2021. — № 4. — С. 39–49.

15. Сечкарев А. В., Бегер В. Н., Земский В. И. Конфигурационные переходы многоатомных молекул, адсорбированных неоднородной поверхностью диэлектрика // Журн. физ. химии. — 1993. — Т. 67. — № 2. — С. 400–407.
16. Минкин В. В., Осипов О. А., Жданов Ю. А. Дипольные моменты в органической химии. Серия. Физические методы исследования органических соединений. — Л.: Химия, 1968. — 245 с.
17. Вукс М. Ф. Рассеяние света в газах, жидкостях и растворах. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1977. — 320 с.
18. Дырдин В. В., Шепелева С. А., Плыгалов Ю. И. Газовыделение при внезапных выбросах угля и газа // Горн. журн. — 2023. — № 6. — С. 84–88.
19. Чернов О. И., Пузырев В. Н. Прогноз внезапных выбросов угля и газа. — М.: Недра, 1979. — 296 с.
20. Васючков Ю. Ф. Оценка связанного метана в ископаемом угле // ГИАБ. — 2002. — № 5. — С. 2–3.
21. Hales T. C. A proof of the Kepler conjecture, *Annals Mathem.*, 2005, Vol. 162, No. 3. — P. 1065–1185.

Поступила в редакцию 04/VI 2024

После доработки 19/IX 2024

Принята к публикации 24/IX 2024