

УДК: 62-403.3

ФОРМИРОВАНИЕ В УГОЛЬНЫХ ПЛАСТАХ КЛАТРАТНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МЕТАНА

Чурбакова И. О., студент гр. ХТб-181, 1 курс,
Легочева Е. С., студент гр. ХТб-181, 1 курс,
Смирнов В. Г., к.ф.-м.н, доцент
Кузбасский государственный технический университет
имени Т. Ф. Горбачева, г. Кемерово

Угольная промышленность в Кузбассе – основа экономической и социальной стабильности нашего региона и один из факторов энергетической безопасности России. В Кузбассе работают более пятидесяти шахт и предприятий открытой добычи угля. Постоянно совершенствуются технологии эффективной и безопасной добычи каменного угля. Модернизация угольной промышленности в Кузбассе является значимой частью общероссийской долгосрочной программы развития угольной промышленности России до 2030 года. Основные направления модернизации – повышение объема добычи каменного угля; комплексное использование угольных месторождений; обеспечение добычи метана из угольных пластов. Возрастают требования экологической и технологической безопасности ведения горных работ.

Метан в угольных пластах является ценным энергетическим и химическим сырьем. Вместе с тем метан, находящийся в угольных пластах под высоким давлением создает угрозу опасных газодинамических явлений. Метан, попадающий в замкнутое пространство подземных выработок, создает угрозу взрыва метано-воздушной смеси, сопутствующих взрывов угольной пыли, что во многих случаях приводит к массовым жертвам [1]. Серьезные аварии с участием угольного метана произошли на шахте «Ульяновская» в Кузбассе – 2007 год, шахте им. А. Ф. Засядько на Украине, Донбасс – 2007 год, шахте «Распадская» в Кузбассе – 2010 год. При разработке высоко-газоносных угольных пластов на шахтах России происходит постоянный поиск эффективных методов и средств дегазации угольных пластов, управления вентиляцией горных выработок и метано-воздушными потоками, обеспечивающими безопасные условия труда при подземных горных работах [1-2].

Внезапные выбросы угля и газа практически невозможно достоверно прогнозировать и предотвращать в связи с недостаточными знаниями о физической стороне этого сложного явления. Новые методы и подходы к решению проблемы внезапных выбросов угля и газа могут быть основаны на высоком уровне теоретических знаний, в том числе и о характере взаимодействий между метаном и каменным углем.

Метан в угольных пластах частично переходит в свободную фазу, занимает поры и трещины, накапливается в областях разгрузки и в зонах повышенного трещинообразования в краевой зоне угольного пласта. Метан сорбируется на внутренней поверхности угольных пор и частично растворяется

в структуре твердого угля. Очень часто фактическое содержание метана в угольных пластах многократно превосходит сумму свободного и сорбированного газа. В связи с этим возникает проблема поиска возможных соединений, которые образует метан в угольных пластах. Стремительное разложение подобных соединений приводит к формированию опасных газодинамических явлений.

В последние десятилетия применительно к угольным пластам высокой газоносности активно развивается гипотеза твердого углегазового раствора (ТУГР), выдвинутая Айруни и поддержанная Эттингером [3-4]. В основу гипотезы ТУГР положен характер взаимодействия между метаном и углем, схожий с характером взаимодействия между растворенным веществом и растворителем в твердых растворах. При высоком содержании растворенного метана в угольных пластах формируется однофазная твердая система, свойства которой однородны по физическому объему, содержащему фрагменты углеводородных молекул твердого угля и заключенные в них молекулы метана. На субмолекулярном уровне данная система аналогична сорбции молекул газа в микропорах твердого вещества. Существенное отличие системы уголь – метан состоит в том, что молекулы метана сами создают свое пористое пространство, деформируя и трансформируя углеводородные цепочки, входящие в органическую массу угля. Если в качестве структурной единицы растворителя принимать один узел углеводородной цепочки, то количество растворенных молекул метана можно оценить как 1 на 10-20 структурных единиц растворителя.

Метан в угольных пластах формируется одновременно с твердой компонентой в процессе геологического метаморфизма растительных остатков, поэтому нахождение в форме твердого раствора значительных количеств метана вполне вероятно. Несмотря на то, что стабильность ТУГР обеспечивается относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, действующими между молекулой метана и стенками пор, скорость выхода из угля метана очень мала и определяется скоростью диффузии молекул через твердый углеводородный полимер. Энергия активации такого процесса зависит от узких мест на пути миграции молекул, а также от формы микропор. Такое поведение растворенного метана схоже с газом, заключенным в закрытых порах. Выход растворенного метана возможен при снятии механических напряжений и при разрушении угля. Нарушение равновесия угольного пласта с растворенным в нем метаном, по предположению Эттингера, реализуется в виде плавного перехода к новому состоянию с медленным выходом метана, либо в виде стремительного разложения твердого раствора, если внешние параметры переводят угольный пласт в термодинамически неустойчивое состояние.

Насыщенный метаном угольный пласт в рамках гипотезы ТУГР рассматривают как однофазную и однородную на макроскопическом уровне систему. В то же самое время органическая масса угля является углеводородным полимером сложного состава, в котором за геологические времена происходит сепарация по типам молекул, в результате чего формируются графит-

топодобные ячейки, участки, обогащенные кислородсодержащими функциональными группами, рыхлые участки переплетенных между собой линейных углеводородных цепочек. На разных участках угольной макромолекулы метан находится в разных формах связи и в разных количествах. На дефектах и нерегулярностях полимерной структуры каменного угля формируются молекулярные полости и микропоры, заполняемые молекулами метана. На всех участках макромолекул угля достигается оптимальное взаимное расположение молекул метана и соседствующих с ней молекул, образующих твердый скелет угля.

В такой ситуации вполне резонно предположить, что в угольном пласте возможно формирование клатратных соединений, т.е. соединений включения, в кристаллической решетке которых присутствуют регулярные полости молекулярного размера, занятые молекулами или атомами другого типа. Молекулы, формирующие твердый каркас соединений включения, называются молекулами хозяина, а молекулы, занимающие полости данного каркаса называются гостями. Заполнение полостей каркаса молекулами гостя практически всегда является необходимым для стабильности клатратных соединений. Химическая связь между молекулами гостя и молекулами хозяина не возникает, а стабильность клатратных соединений обеспечивается относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса, а также комплементарностью расположения молекул гостя и молекул хозяина. Каждый тип соединений включения характеризуется своим диапазоном стабильности, который обычно выражают через значение внешнего давления и температуры.

Рассмотрим возможные виды клатратных соединений, которые потенциально могут формироваться в угольном пласте [5-6].

С увеличением степени метаморфизма каменного угля в макромолекулах угля формируется ароматическая сердцевина, в которой атомы углерода занимают узлы правильных шестиугольников, образуя графитовые плоскости. Соседние графитовые плоскости, входящие в эту или же другую молекулу угля стремятся к параллельной ориентации. Это приводит к тому, что в каменном угле формируются включения кристаллического углерода подобные графиту. Графит является одним из самых распространенных и наиболее стабильным соединением углерода при обычных условиях. Графит химически устойчив, обладает слоистым строением, причем энергия взаимодействия между атомами углерода в одном слое существенно выше, чем энергия взаимодействия атомов между слоями, а расстояние между соседними атомами в слое (1.42 Å) существенно меньше расстояния между слоями (3.35 Å). Атомы внутри слоя образуют прочную ковалентную связь, а взаимодействие между слоями обеспечивается относительно слабыми силами Ван-дер-Ваальса. Пространство между плоскостями графита, по сути, является набором полостей, в которые могут встраиваться молекулы гостя, взаимодействующие с решеткой графита силами Ван-дер-Ваальса или за счет возникающих электронно-акцепторных или электронно-донорных связей. Под действием гостевых молекул углеродные слои в графите способны раздвигаться

на расстояния до 6.0 Å и более. Одновременно с этим слои смещаются вдоль своей плоскости так, что свободное пространство в центре шестиугольника в одном слое занимает место напротив свободного пространства другого слоя, тем самым формируя полости, в которые могут поместиться достаточно крупные молекулы гостя [6].

Способность атомов и молекул создавать с графитом соединения включения определяется размером атомов, а также расстоянием между атомами в молекуле гостя. Хорошо изучены соединения включения, когда в межплоскостное пространство графита встраиваются атомы щелочных и щелочноземельных металлов, создавая соединения в которых одна молекула гостя приходится на 8 атомов углерода. Однако встраивание органических молекул в межплоскостное пространство графита происходит только в присутствии атомов металла, при этом формируются тройственные соединения графита, металла и органического вещества. В качестве органического вещества могут быть аммиак, бензол, тетрагидрофуран, этилен и др. Соединения включения с графитом могут образовывать также молекулы серной, азотной и фосфорной кислоты. В некоторых случаях, при нарушении условий равновесия таких соединений происходит межплоскостной разрыв, такое свойство используют в технологии изготовления пенографита.

Однако для графита пока не установлены условия формирования соединений включения, в которых в межплоскостное пространство графита встраивается метан. Можно допустить, что метан, образующийся одновременно с твердым веществом угля, попадает в межплоскостное пространство графитоподобных структур во время их формирования и остается там длительное время, до тех пор, пока не нарушаются условия залегания угольного пласта. А после снятия с угля механических напряжений и понижения газового давления происходит необратимый выход метана из угля. Соединения включения метана в межслоевом пространстве угля в настоящее время являются предметом дискуссий и научного поиска.

Существенно лучше изучены свойства другого типа клатратных соединений – газового гидрата, формирующегося в природном угле [7-10]. Кристаллический каркас газового гидрата образуют молекулы воды, а полости каркаса могут занимать молекулы гидрофобных и слабо-гидрофильных газов. Газами, образующими гидрат, могут быть метан, диоксид углерода, этан, пропан, азот, аргон и др. Кристаллическая решетка газового гидрата представляет собой деформированную решетку льда. При условиях залегания угольных пластов формируется структура гидрата типа КС-I, элементарная ячейка такого гидрата образуется из 46 молекул воды и содержит две малые и шесть больших полостей. При полном заполнении полостей в элементарной ячейке помещается 8 молекул гостя. Усредненная стехиометрическая формула гидрата метана: $CH_4 \cdot 6H_2O$. По внешнему виду газовые гидраты твердые кристаллические вещества, напоминающие снег или рыхлый лед, но стабильные при температуре выше 0 °С. Плотность гидрата, а также многие физико-химические и тепловые свойства близки к свойствам обычного льда. При раз-

ложении из одного объема гидрата выделяется до 170 объемов газа, приведенного к нормальным условиям. Теплота разложения гидрата метана, в расчете на один моль выделяющегося газа составляет 54 кДж/моль, что примерно в 6.6 раз больше, чем теплота, поглощаемая при десорбции такого-же количества метана.

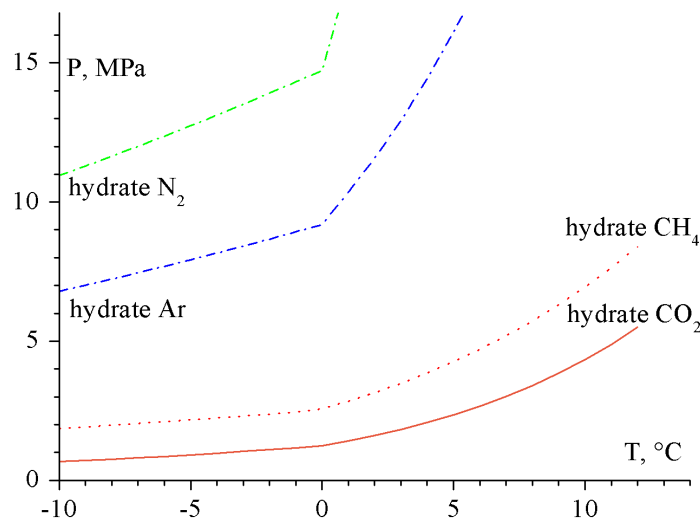


Рис. 1 Равновесные кривые газового гидрата, образованного азотом, аргоном, метаном, углекислым газом.

В угольных пластах возможно формирование гидрата метана, гидрата углекислого газа, а также гидрата природного газа [9-10]. Газовый гидрат стабилен при высоком давлении газа, в несколько мега Паскаль и при температуре ниже +15 °C. На рис. 1 показаны равновесные кривые газового гидрата, образованного азотом, аргоном, метаном и диоксидом углерода. Область стабильности находится выше и левее равновесных кривых, т.е. в области повышенного давления и пониженных температур. Среди этих газов наиболее мягкие условия образования имеет гидрат углекислого газа. Гидрат в угольных пластах образуется, если в угольном пласте подходящие термобарические условия (рис. 1), а также в достаточном количестве присутствует вода и гидрато-образующий газ. Метан, диоксид углерода или другие газы в угольных пластах находятся в избытке. Вода, в большем или меньшем количестве, присутствует на каждой стадии формирования каменного угля. Вода занимает пространство пор и трещин в угле и находится частично в связанном и в свободном состоянии. Исследования показали [9-10], что в образцах природного угля примерно половина сорбированной воды способна вовлекаться в образование газового гидрата. Для каждого угля существует свой порог влажности, при превышении которого в природном угле формируется гидрат. При этом термобарические условия формирования и разложения газового гидрата в природном угле близки к условиям разложения газового гидрата, формирующегося из макроскопических объемов воды. Разложение газового гидрата в природном угле происходит достаточно быстро и определяется скоростью изменения внешних параметров. Полное разложение гидрата происходит сра-

зу после отклонения внешних параметров пласта за область стабильности гидрата, показанную на рис. 1.

Таким образом, наряду со свободным, сорбированным на поверхности и адсорбированным в пристеночном объеме пор метаном, метан в угольных пластах вместе с органической массой угля формирует твердый углегазовый раствор, а также, потенциально участвует в образовании клатратных соединений. Газ, выделяющийся при разложении газовых гидратов, может быть фактором, увеличивающим вероятность возникновения опасных газодинамических явлений в краевой зоне угольных пластов.

Литература

1. Носенко, В.Д. Проблема исключения взрывов метана и угольной пыли в шахтах // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2016. – №7. – С. 274–286.
2. Фрянов, В.Н. Дегазация угольных пластов на шахтах посредством формирования газогидратов метана и управляемого перехода его в газообразное состояние / В. Н. Фрянов, В. Г. Криволапов, О. В. Фрянова, О. А. Петрова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – 2011. – С. 394–395.
3. Айруни, А. Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах / А. Т. Айруни. – Москва : Наука, 1987. – 310 с.
4. Эттингер, И. Л. Метанонасыщенный угольный пласт как твердый метанугольный раствор // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 1990. – №2. – С. 66–73.
5. Дядин, Ю. А. Супрамолекулярная химия: Клатратные соединения // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 2. – С. 79–88.
6. Дядин, Ю. А. Графит и его соединения включения // Соросовский образовательный журнал. – 2000. – № 10. – С. 43–49.
7. Дядин, Ю. А. Газовые гидраты / Ю. А. Дядин, А. Л. Гуцин // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 3. – С. 55–64.
8. Кузнецов, Ф. А. Газовые гидраты: исторический экскурс, современное состояние, перспективы исследований / Ф. А. Кузнецов, В. А. Истомин, Т. В. Родионова // Российский химический журнал (Журн. Рос. хим. общества им. Д. И. Менделеева). – 2003. – т. XLVII. – № 3. – С. 5–18.
9. Smirnov, V. G. Formation and decomposition of methane hydrate in coal / V. G. Smirnov, V. V. Dyrdin, Z. R. Ismagilov, A. Yu. Manakov, E. A. Ukraintseva, G. V. Villevald, T. D. Karpova, I. S. Terekhova, A. G. Ogienko, S. Yu. Lyrshchikov. // Fuel. – 2016. – V.166. – pp. 188-195.
10. Smirnov, V. G. The formation of carbon dioxide hydrate from water sorbed by coals / V. G. Smirnov, A. Yu. Manakov, V. V. Dyrdin, Z. R. Ismagilov,

E. S. Mikhailova. T. V. Rodionova, G. V. Villevald, V. Yu. Malysheva // Fuel. – 2018. – V. 228. – pp. 123–131.