

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ РЕЛАКСАЦИИ НА СОРБЦИОННУЮ
МЕТАНОЕМКОСТЬ УГОЛЬНЫХ ПЛАСТОВ**

На основі використання методу молекулярної механіки виконано оцінку ступеня впливу релаксації на процес утворення метану у вугільному пласті. Виконано орієнтовний розрахунок кількості метану, який утворився у вугільному пласті внаслідок процесів релаксації молекулярної структури вугілля.

**ESTIMATION OF AN EFFECT OF RELAXATION ON SORPTIONAL
METHANE CAPACITY OF COAL LAYERS**

On the basis of method of molecular mechanics the estimation of the degree of an effect of relaxation on a methane generation in coal layer is made. The approximate calculation of methane quantity which is generated in coal layer owing to relaxation processes in molecular structure of coal.

В настоящее время вопрос изменения количества газодинамических явлений с увеличением глубины разработки угольного пласта вызывает повышенный интерес. В связи с этим опубликован ряд интересных работ, касающихся микроструктуры угля и поведения в ней метана [1–5 и др.]. Однако современная тенденция в области изучения генерации метана в угле направлена, в основном, на разработку всевозможных концепций, гипотетических моделей или отдельных оценочных расчетов. Поэтому в данной статье была сделана попытка оценить степень влияния релаксации на процесс образования метана в угольном пласте.

Известно, что на типичной релаксационной кривой, представленной на рисунке 1, можно выделить несколько характерных значений напряжения: начальное напряжение σ_n , которое развивается после задания деформации или через очень короткий, строго определенный промежуток времени после этого; конечное напряжение σ_1 , соответствующее определенному времени протекания релаксационного процесса.

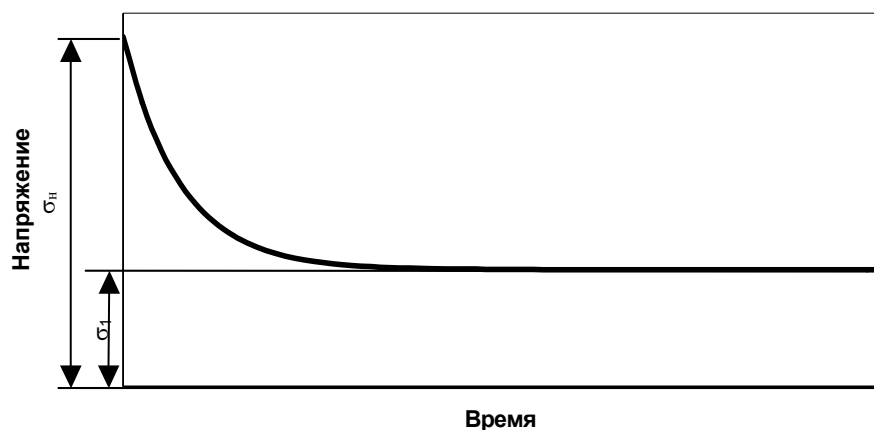


Рис. 1 – Схема релаксационной кривой

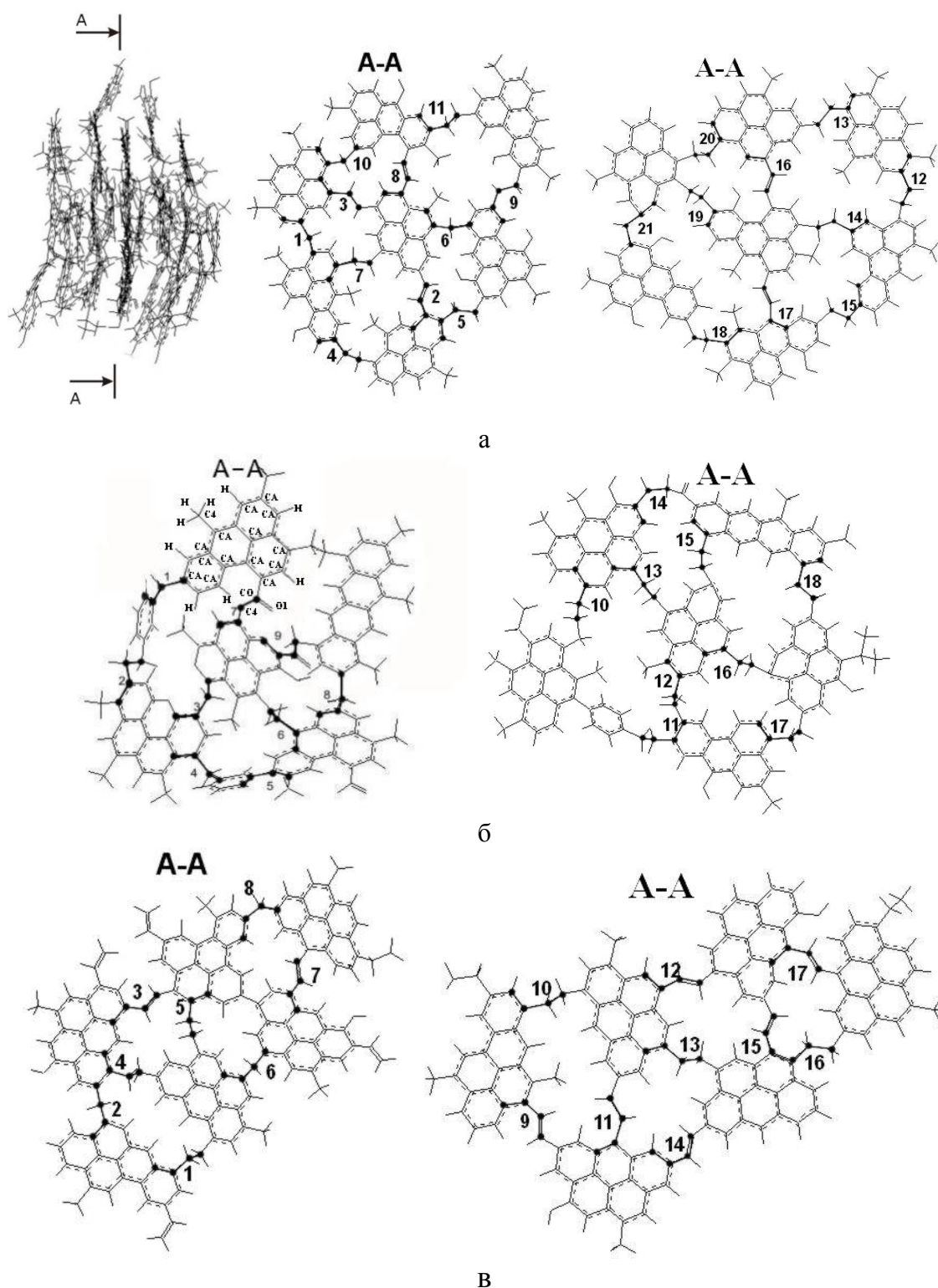
Релаксационный процесс, в области $\sigma = \sigma_1$ в значительной степени зависит от температуры. При низких температурах деформация очень мала и практически не зависит от времени действия напряжения. При этих температурах время релаксации намного больше времени деформации ($\tau \gg t$), поэтому практически сколь угодно долго длительный промежуток времени оказывается недостаточным для перегруппировок звеньев в молекулярной структуре угля. При высоких температурах, наоборот, время релаксации звеньев очень мало ($\tau \ll t$) и высокоэластическая деформация успевает развиться при любом времени воздействия, а потому величина деформации также не зависит от времени действия напряжения. Но для всякого полимерного материала существует такой диапазон температур, в котором время релаксации и время деформации соизмеримы [7,8]. В этой промежуточной области температур наблюдается резкая зависимость деформации от времени действия напряжения. Если это время t больше, чем время релаксации τ , деформация успевает развиться. Если же $t < \tau$, высокоэластическая деформация не успевает развиться.

При описании релаксационных процессов в высокомолекулярных средах, в том числе и в молекулярной структуре угля, время релаксации, в общем случае, определяется температурой и энергией, необходимой для молекулярных перегруппировок – энергией активации. Причем, можно принять, что время релаксации в ньютоновской вязкости будет иметь смысл времени релаксации сегментов в макромолекуле и определяться уравнением Аррениуса [8]:

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

где τ_0 – константа микроструктуры вещества, зависящая от частоты колебаний атомов в молекуле; ΔU – энергия активации процесса релаксации.

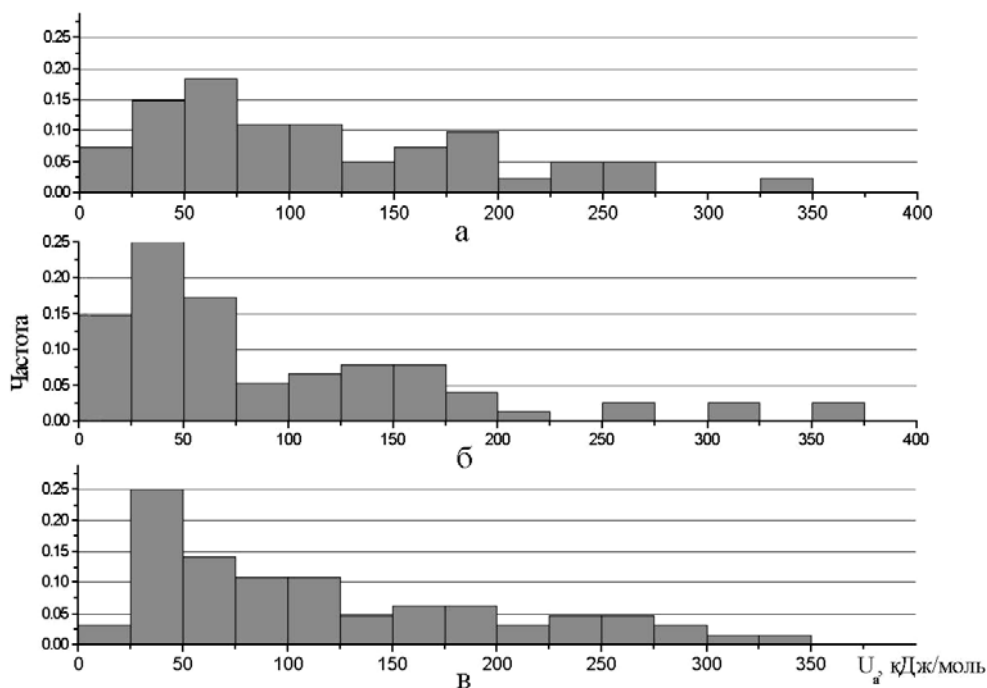
Для внутримолекулярного процесса релаксации в угольном веществе энергия активации ΔU , входящая в соотношение (1), соответствует высотам барьеров конформационных переходов E_a при трансформации молекулярной структуры угля [6]. Последние определяются микроструктурой угольного вещества, которая, в первую очередь, зависит от степени метаморфизма угля. В связи с этим, в работе на основании методики и программы, разработанных в предыдущих исследованиях [6], проводились численные расчеты потенциальной энергии конформера при различных значениях торсионного угла в молекулярной структуре угля различной степени метаморфизма. При этом численные расчеты проводились для угля с содержанием углерода 87,7%; 89,1% и 91,26 %, в которых обсчитывалось от 17 до 21 торсионных углов, характеризующихся различной геометрией расположения в молекулярной структуре угля (рис. 2).



а – 87,70%; б – 89,10%; в – 91,26 %, арабскими цифрами обозначены исследованные торсионные углы.
 Рис. 2 – Фрагменты молекул угля различной степени метаморфизма.

Результаты численных расчетов показали следующее. Все исследованные структуры углей имеют достаточно широкий диапазон энергий активации конформационных переходов в своей молекулярной структуре. Причем для углей всех трех степеней метаморфизма этот диапазон изменяется в одинаковых пределах – от 12,5 кДж/моль до 325 кДж/моль. Верхнее его значение соответствует

энергии разрыва углеродных валентных связей, составляющей 250 – 350 кДж/моль [9], нижний предел барьера активации соответствует полимерам в высокоэластическом состоянии, а величины барьера от 80 до 120 кДж/моль – диапазону энергий активации стеклообразных полимеров [10]. То есть для угля характерным является присутствие компонент различных фазовых состояний – как стеклообразного, так и высокоэластического. Причем к большим энергиям активации конформационных перестроек имеет склонность молекулярная структура угля низкой степени метаморфизма.



содержание углерода а) 87,7% , б) 89,1% и в) 91,26%

Рис. 3– Гистограммы частот энергии активации конформационных переходов в молекулярной структуре угля (U_a).

Как видно из приведенных на рис. 3 гистограмм, для всех рассмотренных степеней метаморфизма угля максимального значения частота энергии активации конформационных переходов достигает при небольших значениях энергии – порядка 25-50 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. Как отмечалось выше, энергия разрыва углеродных валентных связей в молекулярной структуре угля соответствует, примерно, 250-350 кДж/моль. На представленных гистограммах (рис. 3) частота появления этой энергии составляет для углей высокой степени метаморфизма около 20% от максимальной частоты появления энергии активации конформационных переходов, для угля средней степени метаморфизма – 10%, а для низкой степени – около 30%. Учитывая это, можно сделать вывод о том, что 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 по-

следнем случае будет происходить отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода, и в результате их химического взаимодействия – генерация метана.

Характер распределения энергий активации конформационных переходов (рис. 3), позволяет определить вклад каждого значения диапазона в общий процесс метанообразования. Исходя из этого, при условии знания количества 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 1 кластер угольного вещества представлены в таблице 1.

Таблица 1 – 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	Количество торсионных углов					
	87,7%		89,1%		91,26%	
	на 1 кластер	Отношение к общему количеству	на 1 кластер	Отношение к общему количеству	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	

Геологический возраст угля составляет 299– 360 млн лет.

Расчет количества торсионных углов в единице массы угля производился исходя из молекулярной массы единичного кластера угольного вещества, которая составляет в среднем 300 а. е. м. 1 а. е. м. равняется $1,66 \cdot 10^{-27}$ кг. Тогда масса одного кластера в килограммах составит

$$m_{кл} = 1,66 \cdot 10^{-27} \cdot 300 = 4,98 \cdot 10^{-25} \text{ кг.}$$

Оценочное количество кластеров угольного вещества в 1 т угля в этом случае составит

$$N_{кл} = 1000 / 4,98 \cdot 10^{-25} = 0,2 \cdot 10^{28}.$$

Тогда количество торсионных углов в 1 т угля согласно рисунку 3.2 составит соответственно для угля с содержанием углерода 87,7 % – $9,84 \cdot 10^{26}$, 89,1 – $1,15 \cdot 10^{27}$, 91,2 – $1,21 \cdot 10^{26}$.

Взаимосвязь энергии активации конформационных переходов с временем релаксации определяется формулой (1). Рассчитанные по ней значения времен релаксации для угля трех степеней метаморфизма представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Взаимосвязь энергии активации конформационных переходов и времени релаксации

Энергия активации конформационных переходов	Время релаксации, с		
	87,7	89,1	91,26
12.5	8.3442E-13	8.3442E-13	8.34E-13
37.5	5.80972E-09	5.8097E-09	5.81E-09
62.5	4.04506E-05	4.0451E-05	4.05E-05
87.5	0.281640181	0.28164018	0.28164
112.5	1.15326E-15	1960.9409	1960.941
137.5	13653198.23	13653198.2	13653198
162.5	95061417481	9.5061E+10	9.51E+10
187.5	6.61872E+14	6.6187E+14	6.62E+14
212.5	4.60834E+18	4.6083E+18	4.61E+18
237.5	3.20859E+22	3.2086E+22	3.21E+22
262.5	2.234E+26	2.234E+26	2.23E+26
287.5	1.55544E+30	1.5554E+30	1.56E+30
312.5	1.08299E+34	1.083E+34	1.08E+34
337.5	7.54038E+37	7.5404E+37	7.54E+37
362.5	–	5.25E+41	–
387.5	–	3.6554E+45	–

С учетом современной глубины залегания на ныне существующих глубинах разработки порядка 1000 м произведение структурного параметра γ на величину горного давления σ , составит порядка 118,6 кДж/моль. Эта величина определяет снижение порога энергии разрыва связей с учетом постепенного погружения угольного пласта в глубину.

Определение количества молекул метана, которые могли образоваться в угольном веществе за период пребывания угля на данной глубине, производилось по следующей формуле:

$$N = \sum_i \frac{n_i \tau N_{\text{горс}}}{T_y}; \quad (2)$$

где n_i – отношение количества торсионных углов с определенной энергией активации конформационных переходов к их общему количеству (табл. 1); τ – время релаксации, соответствующее высоте данного барьера активации конформационного перехода; $N_{\text{горс}}$ – количество торсионных углов на одну тонну угля; T_y – геологический возраст угля, принятый равным 330 млн лет.

Суммирование в формуле (2) производилось по энергиям активации, соответствующим средней величине энергии разрыва связи минус величина снижения, определяемая произведением структурного параметра γ на величину давления горных пород σ .

Переход от количества образованных молекул к объему метана в нормальных условиях (давление $P=101,3$ кПа, температура $T=20$ °C), осуществлялся согласно уравнению идеального газа:

$$V = \frac{N}{N_A} \frac{RT}{P}; \quad (3)$$

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

Ориентировочные расчеты образовавшегося количества по формулам (2) и (3) позволили рассчитать объем газа, высвободившегося в процессе метаморфизма. Этот объем примерно составил для угля с содержанием углерода 87,7% – 62 м³; 89,1% – 29 м³; 91,2% – 60 м³.

Таким образом, исследование состояния молекулярной структуры угля в нарушенном 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 показал, что с течением времени в угле, находящемся под воздействием геостатического давления происходит, отщепление от алифатической бахромы атомов метильной группы и водорода, и в результате их химического взаимодействия в массиве реализуется генерация молекул метана, обуславливающая сорбционную метаноемкость угля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малышев, Ю.Н. Фундаментально прикладные методы решения проблемы метана угольных пластов / Малышев Ю.Н., Трубецкой К.Н., Айруни А.Т. – М.: АГН, 2000.-519 с.
2. Булат, А. Ф. Метаногенерация в угольных пластах / А. Ф. Булат, С. И. Скипочка, Т. А. Паламарчук, В. А. Анциферов. – Днепропетровск: Лира ЛТД, 2010.– 328 с.
3. Алексеев, А. Д. Прогноз и управление состоянием горного массива / А. Д. Алексеев, Н. С. Сургай. – К.: Наукова думка, 1994. – 200 с.
4. Фролков Г. Д., Фролков А. Г. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г. Д. Фролков, А. Г. Фролков // Уголь. –2005.– №2.– С. 18–21.
5. Соболев, В. В. К вопросу о природе образования выбросоопасных углей / В. В. Соболев // Сборник научных трудов национального горного университета. – 2005. – №17, том 1.– С. 374–383.

6. Минеев, С. П. Активация десорбции метана в угольных пластах / Минеев С. П., Прусова А. А., Корнилов М. Г. – Днепропетровск: Вебер, 2007. – 252 с.
7. Тенфорд, Ч. Физическая химия полимеров / Ч. Тенфорд. – М.: Химия, 1965. – 772 с.
8. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев. – М.: Высшая школа, 1988. – 312 с.
9. Глинка, Н.Л. Общая химия / Н.Л. Глинка. – Л.: Химия, 1978. – 718 с.
10. Shihhai, Zhang. Segmental and Secondary dynamics in Hydrogen-bonded poly (4-vinylphenol)/poly(methyl methacrylate) blends / Shihhai Zhang, Runt James // J. of Polymer Science: Part B: Polymer Physics. – 2004. – Vol. 42. – P. 3405 – 3415.

УДК 622.831.322

Канд.техн.наук А.В. Никифоров,
инж Р.М. Богоудинов,
асп. В.Г. Стеблин,
(МакНИИ)

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ ОПЕРЕЖАЮЩИХ СКВАЖИН НА ИЗМЕНЕНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ ПРИЗАБОЙНОЙ ЧАСТИ ПОДГОТОВИТЕЛЬНОЙ ВЫРАБОТКИ

Наведені результати математичного моделювання впливу випереджаючих **свердловин** на формування і **характер** розподілу **напруг** в шаруватих породах при проведенні підготовчого вироблення.

ESTIMATION OF INFLUENCING OF PASSING AHEAD MINING HOLES ON CHANGE TENSELY-DEFORMED STATE OF NEAR-PERSON PART OF PREPARATORY MAKING

The results of mathematical design of influencing of passing ahead mining holes on formings and **character** of distributing of tensions in the stratified **breeds** during conducting of the preparatory making are resulted.

Ведение горных работ связано с перераспределением горного давления в призабойной части массива. При этом иногда возникают аномальные напряжения, приводящие к газодинамическим явлениям. Поэтому для обеспечения эффективного и безопасного ведения горных работ необходим систематический контроль за напряженно-деформированным состоянием массива.

Подготовительный забой отличается от очистного забоя более сложным распределением напряжений при выемке угля, за счет ограничения и локализации области развития деформаций пород кровли в выработке.

Исследования напряженно-деформированного состояния призабойной части выработки, представленные в [1], показали, что характер изменения напряженного состояния массива в выбросоопасной зоне отражается в изменении величины зоны разгрузки призабойной части угольного пласта, определенной в соответствии с [2].

Анализ результатов исследований показал, что в подготовительном забое, в опасных зонах, величина зоны разгрузки по шпuru 1 и 2 не только уменьшается, но и отличается в 2 и более раз.