
УДК 622.537.8:622.416.457

В.А. КАНИН, *д-р техн. наук, зав. сектором,*
А.В. ПАЩЕНКО, *ст. науч. сотрудник,*
А.А. ПАЩЕНКО, *мл. науч. сотрудник; РАНИМИ, г. Донецк*

ОСОБЕННОСТИ ВЫДЕЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ ПРИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ УГЛЯ

Выполнены лабораторные исследования механохимической деструкции угля. Показано, что при разрушении угля в шаровой мельнице происходит выделение практически всего ряда углеводородных газов. Причем, процентное содержание тяжелых углеводородов в выделяющейся газовой смеси значительно выше, чем в природных условиях.

Ключевые слова: механохимическая деструкция угля, шаровая мельница, углеводородные газы, особенности выделения газов при разрушении угля, безопасность горных работ.

Подземная разработка угольных месторождений неразрывно связана с выделением в горные выработки углеводородных газов, преимущественно метана, которые в значительной степени осложняют ведение горных работ. Этот тезис является общеизвестным и не требует дополнительных пояснений. Но, когда речь идет о решении конкретных задач, связанных с безопасностью горных работ и утилизацией метана, далеко не праздным является вопрос генезиса метана и путей его миграции в горные выработки.

Сейчас, на основании результатов выполненных исследований и опыта разработки угольных месторождений, можно утверждать, что выделяющийся в угольных шахтах метан представлен несколькими источниками генерации:

1. Метан метаморфогенного происхождения, образовавшийся в угольных пластах и вмещающих породах «in situ» на различных этапах формирования угольного месторождения. Этот метан определяет фоновую метанонасыщенность горного массива и его содержание в угленосной толще и является наиболее прогнозируемым.

2. Метан глубинного происхождения, который по разломам кристаллического фундамента и сети тектонических нарушений в осадочной толще мигрирует в разрабатываемый горный массив, формируя зоны аномальной метанонасыщенности [1]. Этот метан разделяется также на термогенный и эндогенный [2]. Термогенный метан имеет биогенное происхождение и поступает из глубоко залегающих угольных пластов, подвержен-

ных воздействию высокой температуры, а также из нефтяных или газовых залежей. Эндогенный метан имеет абиогенное происхождение (без участия органики) и проникает в осадочную толщу непосредственно из мантии по разломам кристаллического фундамента.

3. Метан новообразующийся, который генерируется и в настоящее время в результате химических реакций. Этот метан является менее исследованным, хотя в последние годы появилась возможность прогнозировать в угольных пластах участки его распространения по установленной корреляции между количеством железа, содержащегося в угле, и количеством накопленного в нем метана [3].

К группе новообразующегося метана можно отнести и метан, выделяющийся при механохимической деструкции угля в процессе его механической или взрывной отбойки, при раздавливании участков угольного пласта под влиянием различных внешних причин, а также в процессе спонтанного разрушения угля при внезапных выбросах угля и газа.

Известно [4], что механохимическая деструкция¹ любого полимера приводит к уменьшению его молекулярной массы, а также к изменению его строения и физико-механических свойств. В химии высокомолекулярных соединений, к которым относятся и каменные угли, реакции деструкции используются для получения ценных низкомолекулярных веществ.

Эта сторона механохимической деструкции углей хорошо изучена при решении вопросов их коксования. В работе [5], например, показано, что парамагнитные центры, возникающие при измельчении угля, являются радикалами, которые образуются при деструкции различных типов связей, то есть – экспериментально подтвержден радикальный характер механохимических превращений углей. Показано также, что химические процессы при тонком измельчении углей связаны с реакциями механической деструкции, сопровождающими разрушение углерод-кислородных, углерод-углеродных и углерод-водородных связей. Возникающие при этом атомные группировки обусловлены образованием новых связей и выделением из угля летучих веществ.

Применительно к вопросам безопасности горных работ на эффект механохимической деструкции угля впервые обратил внимание Р.Л. Мюллер. В работе [6] он показал, что в процессе внезапного выброса угля и газа происходит разрыв наиболее слабых связей в «бахроме» угля и образование свободных радикалов (в том числе метильных групп - CH_3) и свобод-

¹ Механохимия – раздел физической химии, изучающий химические превращения и физико-химические изменения веществ и материалов под действием механических сил. Основным актом механохимической деструкции является разрыв макромолекулярных цепей полимеров под действием механической энергии, в результате неравномерного распределения которой в цепи возникают местные перегрузки, превышающие прочность химической связи

ного водорода, при объединении которых образуется молекула метана. По оценкам Мюллера при энергии активации в 147 кДж/моль можно ожидать дополнительного (сверх природной газоносности) выделения около 58 м³/т метана. Этим автор объясняет феномен выделения при внезапных выбросах больших количеств метана, которые в ряде случаев многократно превышали природную газоносность угольных пластов.

Исследования [7] экспериментально подтвердили выводы Мюллера, показав, что в результате механохимического эффекта объемы метана, образующиеся из каждой тонны разрушаемого угля, могут достигать 40-50 м³ и более. В работе [8] показано, что механохимический эффект, при котором происходит образование метана, наблюдается лишь при разрушении угля со сдвигом в условиях неравно-компонентного сжатия под давлением более 50 МПа. В более поздней работе [9] это положение было уточнено тем, что деструкция угля в условиях неравно-компонентного сжатия происходит при минимальном главном напряжении $\sigma_3 > 5-7$ МПа и отношении $\sigma_3/\sigma_1 \leq 0,33$.

Механизм происхождения метана, как объединение свободных радикалов CH_2 , CH , H , образующихся при разрыве слабых связей в «бахроме» угля в процессе внезапных выбросах угля и газа, рассматривался и в работе [10].

Это практически вся, опубликованная на сегодняшний день, информация о результатах изучения механохимической деструкции угля применительно к вопросам безопасной разработки угольных пластов. Следует также отметить, что в большинстве указанных работ факт механохимической деструкции, сопровождавшейся выделением метана, устанавливался по аномальному (сверх расчетного) нагреванию угольных образцов при сжатии. Это нагревание объяснялось авторами дополнительной сорбцией метана, образовавшегося в результате разрушения угля [8, 9].

Обращает на себя внимание и то обстоятельство, что во всех указанных работах при механохимической деструкции угля рассматривается только возможность выделения из него метана. В то же время широкомащтабные исследования состава газов, содержащихся в угольных пластах, убедительно показали [1], что тяжелые углеводороды (ТУ) являются неотъемлемой составной частью газов, выделяющихся в горные выработки при разработке угольных пластов. Основные компоненты ТУ – этан и пропан. Бутан, пентан и гексан встречаются в рудничном газе в концентрациях, не превышающих тысячные доли процента, и еще на порядок меньше содержится высших углеводородов. Суммарное содержание ТУ в угольных пластах в большинстве случаев не превышает 1,0-2,5 %, но в отдельных случаях отмечены и повышенные количества – до 10-20 %; общее содержание ТУ в углях марки Ж юго-западной части Донбасса на глубинах

свыше 500 м достигает 13-15 % [1].

Цель статьи – оценка возможных объемов выделения углеводородных газов при механохимической деструкции угля в процессе его механизированной отбойки.

Механохимическая деструкция угля осуществлялась путем его дробления в шаровой вибромельнице М10, в которой энергетические параметры разрушения ближе всего отвечали реальным условиям разрушения угля добычными или проходческими комбайнами. Вибромельница относится к типу периодического действия и имеет цилиндрический корпус, внутренний объем которого составляет 10 л. Для загрузки и выгрузки угля люк этой мельницы располагается в верхней части корпуса. Внутри корпуса от электродвигателя мощностью 4,5 кВт вращается горизонтальный неуравновешенный вал, который приводит корпус мельницы в круговое колебательное движение (3000 колебаний в минуту с амплитудой 0,003 м).

В вибромельницу загружался уголь фракции менее 6 мм массой 2,1 кг и стальные шары диаметром 0,006-0,015 м и общей массой 35 кг. В результате вращения, шары приобретали кинетическую энергию порядка $10\text{-}10^3$ Дж. Через угольный слой шары совершали не упругие столкновения один с другим и со стенками вибромельницы продолжительностью 10^{-5} с. При этом уголь непрерывно истирался между шарами, шарами и внутренней поверхностью корпуса вибромельницы до частиц размерами $0,5\cdot 10^{-3}$ - $0,6\cdot 10^{-5}$ м.

Для количественной оценки объема газов, выделявшихся при разрушении угля, вибромельница была оснащена устройством для герметизации крышки люка, что обеспечивало полный и непрерывный отбор этих газов в процессе исследований. Для контроля давления выделявшегося газа в газотводную трубку был врезан водяной U-образный манометр. Компонентный состав проб, отобранных по предварительно установленному регламенту, определялся в МакНИИ на газовом хроматографе ЛХМ 8МД.

Для проведения исследований уголь был отобран на шахте им. Калинина ГП «ДУЭК» в забое 1-ой восточной лавы пласта h_{10} восточного полевого уклона (ВПУ) в зоне влияния Калининского надвига с амплитудой 180-260 м. Лава отработывалась по сплошной системе разработки с опережением забоя откаточного штрека на 30 м. Пласт мощностью 1,2-1,3 м на отработываемом участке характеризовался высокой тектонической нарушенностью, обусловленной интенсивными проявлениями пликативных и дизъюнктивных дислокаций с изменением угла падения пород от 16° до 36° . Природная газоносность пласта в пределах шахтного поля увеличивалась с глубиной и в направлении с запада на восток от 20-24 до 24-29 м³/т с.б.м. Максимальная газоносность (27-31 м³/т с.б.м.) зафиксирована в блоке между Калининским надвигом, надвигом «Д» и Поперечным надвигом.

Проба угля была отобрана в добычную смену. При ее визуальном осмотре уголь был отнесен к III и IV типам тектонической нарушенности (по классификации, принятой в Инструкции по внезапным выбросам угля и газа). Результаты технического анализа этого угля представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты технического анализа угля из 1-й восточной лавы пласта h_{10}

Вид угля	Показатели		
	Влажность W_t , %	Зольность A^d , %	Выход летучих V^{daf} , %
Кусочки угля	0,9	5,2	15,4
Угольная пыль	1,1	6,8	16,7

Через сутки после отбойки угля комбайном и его хранения на открытом воздухе уголь был доставлен в лабораторию, раздроблен и просеян через сито с ячейкой 6×6 мм. Еще через сутки фракция угля с размерами кусочков менее 6 мм, массой 2,1 кг была засыпана в вибромельницу для проведения исследований.

Для анализа компонентного состава газов, выделявшихся из разрушаемого в вибромельнице угля, в заполненные водой емкости объемом 500 мл были отобраны три газовые пробы – последовательно через 2 (№ 1), 4 (№ 2) и 8 (№ 3) минут после включения вибромельницы. В первых двух пробах емкости были заполнены газом в объеме 400 мл, в третьей – 50 мл. Давление газа в газоотводной трубке, а соответственно и внутри корпуса вибромельницы, при отборе указанных проб составляло соответственно 85, 110 и 95 мм вод. ст. При дальнейшем помоле угля (после 8 минут и до выключения мельницы на 16 минуте) давление газа в газоотводной трубке упало до 0,0 мм вод. ст., то есть после 8 минут разрушения угля выделение газов, вызывавшее избыточное давление, было прекращено, несмотря на продолжавшуюся работу мельницы.

Результаты хроматографического анализа проб № 1 и № 2 представлены в табл. 2. Анализ пробы № 3 сделать не удалось из-за недостаточного количества отобранного газа.

Анализ табличных данных показал, что в исследованных пробах присутствуют газы, характерные для воздуха с примесью метана и его гомологов (в пробе № 1 – 2,688 %; в пробе № 2 – 7,876 % при фоновом значении их содержания в воздухе 0,0002 %), и повышенным содержанием углекислого газа (в пробе № 1 – 0,5 %; в пробе № 2 – 0,7 % при фоновом значении

0,03 %). Судя по этим цифрам, выделение углеводородов и углекислого газа в таком количестве могло произойти только из угля в процессе его разрушения.

Таблица 2

Результаты хроматографического анализа проб газа № 1 и № 2

Исследуемые газы	Содержание отдельных газов (об. %) в пробах:	
	№ 1	№ 2
Гелий, He	0	0
Водород, H ₂	0	0
Метан, CH ₄	2,32	7,05
Этан, C ₂ H ₄	0,36	0,81
Пропан, C ₃ H ₈	0,008	0,015
Изобутан, C ₄ H ₁₀	0,0002	0,0004
Бутан, C ₄ H ₁₀	0	0,0002
Углекислый газ, CO ₂	0,5	0,7
Кислород, O ₂	19	17,5
Азот, N ₂	77	73

Количественная оценка выделения газов из разрушаемого угля выполнялась только для двух этапов исследований (через 2 и 4 минуты после включения вибромельницы), так как на третьем этапе разрушения угля анализ выделившегося газа не производился. При этом к дальнейшему анализу принимались только данные, полученные для углеводородных газов – метана и его гомологов.

Оценка количества каждого выделившегося газа выполнялась для двух его категорий – для газа в пробе, отобранной для анализа, и для газа, оставшегося внутри корпуса вибромельницы. Газ, растворенный в воде, к учету не принимался: во-первых, из-за неопределенности процессов взаимной растворимости и взаимного вытеснения нескольких углеводородных газов в воде, а во-вторых, из-за того, что объем газа внутри корпуса вибромельницы в 40 раз превышал объем воды, в котором выделяющийся газ мог раствориться.

Количество газов, находившихся в пробах, отобранных для анализа их компонентного состава, определялось по результатам газовой хромато-

графии и объемам проб, равных и на первом и на втором этапах исследований 400 мл. Количество газов, оставшихся внутри корпуса вибромельницы на каждом из этапов исследований, определялось по результатам газовой хроматографии и объема внутреннего пространства корпуса мельницы, свободного от объема стальных шаров (4450 мл) и объема засыпанного в мельницу угля (1500 мл), равного 4050 мл.

Результаты определения количественного состава углеводородных газов, выделившихся при разрушении угля на каждом из двух этапов и в целом, представлены в табл. 3.

Таблица 3

Количество углеводородных газов, выделившихся при разрушении угля в шаровой вибромельнице на двух этапах исследований

Газ	Этапы исследований								Общее количество углеводородных газов, выделившихся при разрушении угля		
	I				II						
	Содержание газа, мл		Всего		Содержание газа, мл		Всего		мл	%	
	в пробе	внутри корпуса мельницы	мл	%	в пробе	внутри корпуса мельницы	мл	%			
Метан	9,28	93,96	103,24	86,30	28,20	191,56	219,76	90,963	323,00	89,420	
Этан	1,44	14,58	16,02	13,39	3,24	18,23	21,47	8,887	37,49	10,379	
Пропан	0,032	0,324	0,356	0,30	0,06	0,284	0,344	0,142	0,70	0,194	
Изобутан	0,001	0,008	0,009	0,01	0,002	0,008	0,010	0,004	0,019	0,005	
Бутан	0,000	0,000	0,000	0,00	0,001	0,008	0,009	0,004	0,009	0,002	
Итого			119,625	100,0	Итого			241,593	100,00	361,218	100,0

Данные таблицы показывают, что в первые две минуты разрушения угля из него выделилось 119,6 мл углеводородных газов, включая 103,2 мл (86,3 %) метана и 16,4 мл (13,7 %) ТУ. В последующие две минуты разрушения угля из него выделилось 241,6 мл углеводородных газов, включая 219,8 мл (91 %) метана и 21,8 мл (9 %) ТУ.

Прежде, чем анализировать полученные результаты, следует обратить внимание на следующие особенности выделения метана и ТУ, выявленные в целом и на каждом из этапов разрушения угля, а также особенности их генезиса:

1. При работе вибромельницы в течение 16 минут выделение газов

при разрушении угля продолжалось в течение 8 минут. Это установлено по избыточному давлению внутри корпуса мельницы. В интервале 0-2 минуты давление поднялось от 0 до 85 мм вод. ст., в интервале 2-4 минуты – до 110 мм вод. ст., в интервале 4-8 минут давление снизилось со 110 до 95 мм вод. ст., а на 8 минуте давление упало до нуля.

2. На втором этапе разрушения угля, в интервале 2-4 минуты, метана в абсолютном выражении выделилось в 2,1 раза больше, чем на первом этапе, а ТУ в 1,3 раза больше, при этом: этана выделилось в 1,3 раза больше; пропана и изобутана – в том же количестве, и в незначительном количестве (0,009 мл) появился бутан, который на первом этапе отсутствовал.

3. В пробах газа, выделявшегося из шпуров в забое 1-ой восточной лавы пласта h_{10} на шахте им. Калинина, содержание метана составляло 78,8-88,7 %, тяжелых углеводородов – 5,26-6,61 %, в том числе: этана – 4,2-4,7 %, пропана – 0,11-0,12 %, бутана – 0,95-1,79 %. При измельчении угля из этой же лавы в вибромельнице в пробах газа отмечалось несколько большее в процентном отношении содержание ТУ (9,0-13,7 %), в том числе: метана – 86,3-90,96 %; этана – 8,9-13,4 %; пропана – 0,14-0,3 %; изобутана – 0,004-0,01 %; бутана – 0,004 %.

4. Важной константой, определяющей сорбируемость различных газов на одном и том же сорбенте, является температура кипения ($T_{\text{кип.}}$) газа – чем она выше, тем лучше этот газ сорбируется. У метана $T_{\text{кип.}} = -161,5$ °С, этана – $-88,63$ °С, пропана – $-42,1$ °С, изобутана – $-11,7$ °С и бутана – $-0,5$ °С. Десорбция газов происходит в обратном порядке. Поэтому при разрушении угля, независимо от того, где этот уголь разрушается – в лабораторных условиях или в процессе его добычи в шахте, вначале выделяется метан, а затем остальные газы в порядке возрастания их температуры кипения.

5. Все углеводородные газы могут иметь как биогенное, включая и термогенное, так и абиогенное происхождение. Метан может еще образовываться и в процессе механохимической деструкции угля при соединении свободных радикалов, представленных метильными группами, и свободного водорода. Из метильных радикалов с присоединением атома водорода, но уже по более сложной бимолекулярной схеме, может образовываться и этан, но экспериментально для случая механохимической деструкции угля это не подтверждено. Остальные гомологи метана содержатся в природном газе и в попутных газах нефтедобычи. Из каменного угля пропан и бутан получают только в процессе его гидрогенизации – при температуре 400-500 °С и в присутствии различных органических растворителей и катализаторов.

ВЫВОДЫ

В свете изложенного, особенности выделения углеводородных газов при механохимической деструкции угля в шаровой вибромельнице можно представить следующим образом.

1. Выделение газов при разрушении угля, несмотря на его предварительное измельчение (< 6 мм) и дегазацию, начинается практически сразу после включения вибромельницы. При этом абсолютные значения выделенных метана, этана, пропана и бутана на всех этапах разрушения соотносятся в строгом соответствии с их температурами кипения.

2. Если на начальном этапе эксперимента (до 2 минут) метана выделилось в 6,4 раза больше, чем этана, то при дальнейшем увеличении степени помола угля (в пределах 2-4 минут) метана выделилось уже в 10,2 раза больше, чем этана, при относительном постоянстве выделения остальных его гомологов. Этот избыток метана, по нашему мнению, мог выделиться только в результате механохимической деструкции угля. Других причин в сложившейся ситуации мы не усматриваем.

3. Всего за 4 минуты разрушения 2,1 кг дегазированного угля в процессе описанного эксперимента из него выделилось 361,2 мл углеводородных газов или $0,17$ м³/т. В масштабах выделения метана в очистных забоях это – мало. Но, если, например, взять угольный комбайн 1ГШ68, который одним шнеком за 4 минуты может разрушать до 15 т угля, то выделение такого количества углеводородных газов даже на не газовой шахте может приводить к серьезным авариям.

Перспективами дальнейших исследований в данном направлении является установление закономерностей выделения метана и этана в процессе механохимической деструкции угля при его комбайновой и взрывной отбойки.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Канин В.А. Приуроченность локальных скоплений горючих газов в угольных шахтах к разломам кристаллического фундамента / В.А. Канин, А.А. Тараник, М.М. Довбнич // Межвед. сб. науч. тр. «Геотехническая механика». – Днепропетровск: ИГТМ НАН Украины, 2010. – Вып. 87. – С. 52-57.

2. Ізотопно-геохімічні напрацювання прогнозу ділянок аномального газонасичення у вугільних покладах Донбасу / О.В. Ємець, В.О. Канін, О.О. Таранік [та ін.] // Доповіді НАН України. – 2009. – № 6. – С. 126-134.

3. Nature of shaft methane / A. Alekseev, E. Ulianova, O. Razumov // Energyonline, 2010. – № 1 (2).

4. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 176 с.
5. К вопросу о парамагнитном поглощении в антрацитах / [Ю.Н. Недошивин, Н.В. Фролова, В.И. Касаточкин, В.Я. Посыльный] // Химия твердого топлива. – 1973. – № 1. – С.141-143.
6. Мюллер Р.Л. К вопросу о возможной роли химических процессов при внезапных выбросах угля и газа в угольных шахтах / Р. Л.Мюллер // Вопросы теории внезапных выбросов угля и газа: сб. – М.: Изд-во ИГД АН СССР. – 1959. – С. 156-172.
7. Фейт Г.Н. Эффект образования метана и дополнительной сорбции при разрушении газонасыщенного угля в условиях объемного напряженного состояния / Г.Н. Фейт, О.Н. Малинникова // Горный информационно-аналитический бюллетень. – М.: МГГУ. – Вып. 8.– 2004. – С. 153-164.
8. Фейт Г.Н. Механохимические процессы метанообразования в угольных пластах в условиях высоких напряжений / Г.Н. Фейт, О.Н. Малинникова // Горный информационно-аналитический бюллетень: Тематическое приложение МЕТАН. – М.: МГГУ, 2006. – С. 192-205.
9. Малинникова О.Н. Условия формирования и методология прогнозирования газодинамических явлений при техногенном воздействии на угольные пласты: автореф. дис. на соиск. уч. степ. докт. тех. наук: спец. 25.00.20 «Геомеханика разрушения горных пород, рудничная аэрогазодинамика и горная теплофизика» / О.Н. Малинникова. – М., 2011. – 476 с.
10. Фролков Г. Д. Механохимическая концепция выбросоопасности угольных пластов / Г. Д. Фролков, А. Г. Фролков // Уголь. – 2005. – № 2. – С. 18-21.

Рекомендовано к публикации д-ром техн. наук. Антиповым И.В.
Получено: 26.01.18

ASPECTS OF HYDROCARBON GAS EMISSION BY MECHANO-CHEMICAL COAL DESTRUCTION

Laboratory investigations of mechano-chemical coal destruction have been performed. It is shown that when coal is destroyed in a ball mill, almost all hydrocarbon gases are separated. Hereby the percentage of heavy hydrocarbons in the released gas mixture is much higher than under natural conditions.

Key words: mechano-chemical coal destruction, a ball mill, hydrocarbon gases, features of gas evolution during coal destruction, mining safety.