

# Особенности и перспективы технологии образования метана при механохимической трансформации бахромы угольного вещества

DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2022-2-10-13>

## БОБИН В.А.

Доктор техн. наук,  
заведующий отделом  
Института проблем комплексного освоения недр  
им. академика Н.В. Мельникова РАН,  
111020, г. Москва, Россия,  
e-mail: bobin\_va@mail.ru

## ГРАБСКИЙ А.А.

Доктор техн. наук, профессор,  
заведующий кафедрой горного дела  
ФГБОУ ВО «Российский геологический университет  
им. Серго Орджоникидзе» (МГРИ),  
117997, г. Москва, Россия,  
e-mail: grabskya@mgri.ru

## ГРАБСКАЯ Е.П.

Канд. экон. наук, доцент,  
доцент АНО ВО «Московский  
гуманитарный университет»,  
111395, г. Москва, Россия,  
e-mail: pgmk@mail.ru

Представлены доказательства того, что гипотеза о возможности генерации метана из бахромы угольного вещества при разгрузке угольного пласта, в том числе и при проявлении опасных газодинамических явлений типа внезапных выбросов угля и газа в угольных шахтах, не подтверждается ни экспериментами по сорбции-десорбции метана, углекислого газа, азота, гелия и аргона природными углями, ни данными по внезапным выбросам угля и углекислого газа, угля и азота, произошедшим в России и за рубежом.

**Ключевые слова:** механохимическая реакция, гипотеза, генерация метана, уголь, межмолекулярное пространство, кристаллиты, бахрома, внезапные выбросы.

**Для цитирования:** Бобин В.А., Грабский А.А., Грабская Е.П. Особенности и перспективы технологии образования метана при механохимической трансформации бахромы угольного вещества // Уголь. 2022. № 2. С. 10-13. DOI: 10.18796/0041-5790-2022-2-10-13.

## ВВЕДЕНИЕ

В отсутствие опасных газодинамических явлений блоковая структура угольного пласта плотно упакована, причем в самих блоках метан находится в сорбированном, а между блоками в транспортных каналах – в подвижном состоянии [1]. Степень подвижности и размеры транспортных каналов определяются сложным напряженно-деформированным состоянием угольного пласта или его отдельных участков.

Вопрос о том, каким образом метан попадает в угольный пласт и в каком состоянии он находится, до сих пор остается в большей мере дискуссионным. Так, считается, что основная доля газов угольных месторождений, а именно: метан (до 60-98%), углекислый газ (до 25%), азот (до 70%), сероводород, водород (до 20%), этан и пропан (до 13-15%), видимо, образуются за счет газообразовательных процессов при превращении растительного органического вещества в торф и уголь, а также при метаморфизме углей и при их выветривании.

Поэтому существующие гипотезы образования, нахождения и выделения метана как из неразгруженных, так и разрабатываемых угольных пластов исходят из того представления, полученного в том числе по результатам лабораторных экспериментов, что метан априори находится в угольном веществе или в свободном состоянии в макропорах, или сорбированном состоянии в микропорах, или в состоянии твердого газоугольного раствора, или, наконец, генерируется из бахромы угольного вещества за счет механохимической трансформации угольного вещества при разгрузке его от давления налегающего массива горных пород, а также при проявлении опасных газодинамических явлений типа внезапных выбросов угля и газа и т.д.

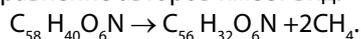
### АНАЛИЗ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ БАХРОМЫ УГЛЯ

Гипотеза генерации метана в угольном пласте при его разгрузке [2] интересна тем, что она претендует на объяснение известного факта порой существенного несовпадения количества газа, выделяющегося из угольного пласта при возникновении в нем внезапного выброса угля и газа, и количества газа, экспериментально соответствующего сорбционной емкости угля того пласта, где произошел выброс, при равновесном давлении насыщения газа, которое, как считается, соответствует давлению, измеренному в герметизированной скважине, пробуренной в этот пласт. При этом считается, что эта величина и является истинным давлением метана в пласте, хотя на самом деле она является лишь давлением газа в герметичной полости, образованной в пласте.

Кроме того, следует принять во внимание и то, что процесс определения сорбционной емкости в лаборатории длится в лучшем случае всего несколько дней, тогда как в природных условиях насыщение угля метаном происходило миллионы лет. И в течение этого длительного природного процесса метан в больших количествах, чем в лабораторном эксперименте, диффундирует во все структуры угольного вещества.

Основным научным положением гипотезы механохимической трансформации угольного вещества является утверждение, что происходящий при этом процесс генерации метана из бахромы угля может быть реализован двумя различными способами. Основу первого составляет процесс спонтанной химической генерации метана из бахромы за счет высвобождения активного избыточного водорода и его соединения с атомами углерода. Основу второго – процесс механоэлектрической эмиссии электронов с энергией выше энергии активации молекулы метана, что приводит к образованию (генерации) метана и переходу его в свободное состояние.

Для подтверждения реальности первого процесса приводятся так называемая эмпирическая формула угля  $C_{58}H_{40}O_6N$  и уравнение генерации из него метана, где удивительным образом на первый план выходит водород, накопленный в пласте в процессе метаморфизма угля. Это уравнение авторов имеет вид:



Особенность этого уравнения в том, что в его правой части первое слагаемое не определено, но оно отличается по своему написанию от формулы угля, а значит, фор-

мально таковым уже не является. Кроме того, в этом веществе осталось слишком много углерода и водорода, которым по неизвестным причинам не удалось превратиться в метан, а кислороду вообще отказано в образовании углекислого и угарного газов при разрыве химических связей в бахроме угля, хотя при внезапных выбросах эти газы присутствуют в значимых количествах, а на их образование требуется не больше энергии, чем на образование метана. Поэтому их обязательно необходимо было учитывать в уравнении, не говоря уже о гомологах метана, которые также присутствуют при внезапных выбросах и дегазации угольного пласта. Поэтому это уравнение не описывает процесс трансформации угольного вещества и образование метана, так как не учитывает попутное образование углекислого и угарного газов, а также гомологов метана, которые реально присутствуют в атмосфере горных выработок при внезапных выбросах.

Дополнительно это уравнение не описывает даже известный факт, что при изменении термодинамических условий в пласте, например при нагревании выше  $35^\circ\text{C}$ , начинается выделение летучих веществ, среди которых немало метана. Этот процесс развивается медленно и без всяких спонтанных проявлений.

Предположение о том, что за один год украинский «угольный котел» может сгенерировать 3,5 млрд куб. м метана согласно этому уравнению, израсходовав только четвертую часть водородистой бахромы, – это результат исключительно математических упражнений.

В обосновании реализации второго процесса генерации метана в угольном пласте, который идет параллельно с термодинамическим, также имеется ряд неточностей. Одна из них относится к появлению в угольном веществе при внезапных выбросах электронов, способных освободить молекулы метана, имеющих энергию активации, равную  $2,4 \cdot 10^{-19}$  Дж. При этом утверждается, что эти электроны за время развязывания выброса, равного 10 с, в 1 куб. м угля смогут активировать до  $4 \cdot 10^{27}$  молекул метана (~ 150 куб. м), правда, число электронов не указывается.

Поэтому, если предположить, что на образование одной молекулы метана требуется всего один электрон с указанной выше энергией активации, то получается, что на образование  $4 \cdot 10^{27}$  молекул метана понадобится  $4 \cdot 10^{27} \times 2,4 \cdot 10^{-19}$  Дж =  $9,6 \cdot 10^8$  Дж =  $10^9$  Дж =  $0,238 \cdot 10^9$  кал. Это громадная энергия, которой достаточно, чтобы нагреть 1 куб. м (1300 кг) угля при его теплоемкости 1300 Дж/кг $\cdot$ °C до температуры  $T = 10^9 / (1300)^2 = 10^9 / 1,69 \cdot 10^6 = 590^\circ\text{C}$ .

Таким образом, для образования метана по предложенному в гипотезе механизму потребуется колоссальное количество электронов и энергии, происхождение которых не известно и не доказано.

Не меньшие сомнения возникают и в связи с триггерной ролью в развязывании внезапного выброса, которая отводится так называемому высокому газовому давлению. Оно формируется за счет накопленной потенциальной энергии межмолекулярного отталкивания молекул сорбата. Однако не представлены убедительные доводы о реальности перехода молекул метана из связанного состояния, в котором они находились в микропорах, в свободное состояние в еще не сформированное фильтрационное пространство угольного пласта.

С разрешением этого противоречия связано и понятие о так называемых адсорбционных поверхностях в угольном веществе, где только и адсорбируются молекулы метана. Это понятие, как и представление о монолитном (не имеющем пор) угле, противоречит теории объемного заполнения микропор, созданной в работах М.М. Дубинина [3] и В.В. Серпинского [4] и развитой применительно к природным углям в исследованиях И.Л. Эттингера [5], А.Т. Айруни [6], С.В. Кузнецова [7] и др.

Кроме того, использование представления об угле как монолите, который после выброса распыляется на микронно-дисперсные частицы («бешенная мука») за счет участия в процессе валентных химических сил связи, противоречит устоявшимся с конца 1960-х годов взглядам о том, что процесс разрушения угля при внезапном выбросе – это результат взаимодействия высокого давления газа в порах и микротрещинах и весьма быстрой разгрузки пласта в призабойной зоне от горного давления [8].

Оставлено без внимания и то, что в описываемом процессе расхода углеводородистой бахромы образовавшийся газообразный молекулярный метан (свободный газ) где-то должен размещаться. Действительно, его нахождение в так и неопределенном объеме угольного пласта, тем более замкнутом, будет, наоборот, тормозить десорбцию свободного газа из угля после определенного значения давления, и ожидаемой спонтанной генерации метана может и не произойти. Она просто прекратится, как прекратится и предполагаемая деструкция бахромы.

Все вышесказанное определяет и более общий вопрос применимости гипотезы генерации метана из бахромы угля не только к описанию процессов в зонах внезапных выбросов, которые не только называются «котлами генерации» метана, но и к обычной дегазации угольных пластов. Еще более важным является вопрос об экспериментальном подтверждении реальности этого физико-химического явления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ И АРГУМЕНТЫ

Сомнения в реальности процесса генерации метана из бахромы угольного вещества вызывают, по крайней мере, два доказанных экспериментальных факта: один получен в ходе лабораторных экспериментов, а другой зафиксирован в шахтах.

В лабораторном эксперименте проводились исследования процесса сорбции-десорбции отдельно для каждого из газов, обычно присутствующих в атмосфере шахтных выработок в результате их дегазации. Это были метан, водород, азот, аргон и углекислый газ. В качестве сорбента для этих газов использовались природные угли шахты № 17 (Донбасс), имеющие значение выхода летучих веществ от 2 до 28% (см. таблицу), т.е. имевшие в разной степени строения боковую бахрому [6].

Проведенные эксперименты проводились по стандартной методике, которая включала полную дегазацию угольного вещества за счет его вакуумирования при давлении  $10^{-3}$  мм Hg в течение нескольких суток. Затем в измерительной колбе при давлении насыщения, достигавшем значений 4,7-6 МПа, определялось количество сорбированного газа. Время выдерживания фиксированного давления составляло несколько суток. Столь высокое газовое давление в некоторой степени моделировало давление вышележащих горных пород над углем. После получения изотермы сорбции реализовался обратный процесс ступенчатого (размер ступени 0,5-1 МПа) сброса давления для определения не только количества десорбирующего газа, но и его состава с помощью хроматографа.

Эксперименты показали, что в ходе их проведения в отношении метана, во-первых, никогда объем десорбированного метана не превышал объем сорбированного для всех исследованных углей независимо от степени их метаморфизма. Во-вторых, хроматографические исследования десорбирующегося метана показали, что в отобранных газах нет никаких примесей. Таким образом, эти результаты свидетельствуют о том, при сбросе давления в измерительной колбе для того, чтобы обеспечить сорбированному в угле метану перейти в свободное состояние, не появляется дополнительное количество метана, то есть в ходе эксперимента не происходит механохимическая трансформация бахромы угольного вещества, ведущая к образованию из нее молекул метана.

Аналогичные результаты получены и в отношении всех других упомянутых выше газов, а именно: хроматографические данные показали, что в пробах этих газов, взятых после их десорбции из углей, примесей метана не обнаружено. Таким образом, и в этих экспериментах механохимическая трансформация бахромы угольного вещества, ведущая к образованию из нее молекул метана, не происходила.

Вторым и более весомым в силу его природного происхождения аргументом является факт проявления внезапных выбросов угля и газа без всякого участия метана, хотя участвующие в этом явлении природные угли являлись обычными каменными углями и никакими особенностями не отличались. Так, например, внезапные выбросы угля и газа с участием только углекислого газа происходили на шахтах Верхнесилезского каменноугольного бассейна (Польша), а на французских шахтах были зафиксированы внезапные выбросы, но уже с участием только азота [8].

Практика добычи угольного метана как на Украине, так и во всем мире показала, что гипотеза генерации метана из бахромы угольного вещества не имеет технологического и тем более инвестиционного значения и про-

Результаты экспериментов по сорбции-десорбции газов, находящихся в угольном пласте

Параметр	V, %	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Ar	CH <sub>4</sub>	CO <sub>2</sub>
Предельное количество сорбированного-десорбированного газа $a_0$ (м <sup>3</sup> /т), соответствующее давлению $p_r$ (МПа)	23	2,8/5,7	8/5,4	11,6/5,7	15,3/5,8	27/6,1
	5	7/4,8	20,8/5,7	27/5,8	31,4/5,9	48,4/6
	2	7,3/4,5	20,6/6	26,1/6	29,6/5,7	43,4/4,8

должения. Вместо нее широко используются технологии предварительной дегазации угольных пластов, их гидро-разрыва, а также в перспективе – технология совместной добычи угля и метана. На фоне энергетического кризиса в Европе и критически высоких цен на метан эти научно обоснованные технологии экономически эффективны, так как обеспечивают высокую степень извлечения метана, значительные объемы добываемого газа высокой концентрации, а также способствуют значительно уменьшению выбросов парниковых газов в атмосферу планеты.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, все это позволяет утверждать, что гипотеза о возможности генерации метана из бахромы угольного вещества при разгрузке угольного пласта, в том числе и при проявлении опасных газодинамических явлений типа внезапных выбросов угля и газа и др., не подтверждается ни экспериментами по сорбции-десорбции метана, углекислого газа, азота, гелия и аргона, ни данными по внезапным выбросам угля и углекислого газа, угля и азота, произошедшим в России и за рубежом.

## Список литературы

1. Бобин В.А. Сорбционные процессы в природном угле и его структура. М.: ИПКОН АН СССР, 1987. 104 с.
2. Булат А.Ф., Скипочка С.И., Паламарчук Т.А. Физико-химическая модель генерации метана угольным пластом // Труды Национальной академии наук Украины. 2009. № 11. С. 53-58.
3. Дубинин М.М., Заверина Е.Д. Сорбция и структура активных углей // ЖФХ. 1950. Т. 24. Вып. 4. С. 10.
4. Беринг Б.П., Серпинский В.В. Теория адсорбционно-го равновесия, основанная на термодинамике вакансионных растворов // Известия АН СССР. Серия химия 1974. № 11. С. 2427-2440.
5. Эттингер И.Л. Физическая химия газоносного угольного пласта. М.: Наука, 1981. 104 с.
6. Айруни А.Т. Прогнозирование и предотвращение газодинамических явлений в угольных шахтах. М.: Наука, 1987. 310 с.
7. Кузнецов С.В. Природная проницаемость угольных пластов и методы ее определения. М.: Наука, 1978. 122 с.
8. Горная энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, 1984. Т. 1. С. 392-393.

Original Paper

UDC 622.411.332. © V.A. Bobin, A.A. Grabsky, E.P. Grabskaya, 2022  
ISSN 0041-5790 (Print) • ISSN 2412-8333 (Online) • Ugol' – Russian Coal Journal, 2022, № 2, pp. 10-13  
DOI: <http://dx.doi.org/10.18796/0041-5790-2022-2-10-13>

## Title

**ON THE ISSUE OF MECHANOCHEMICAL TRANSFORMATION OF THE FRINGE OF COAL MATTER LEADING TO THE FORMATION OF METHANE**

## Authors

Bobin V.A.<sup>1</sup>, Grabsky A.A.<sup>2</sup>, Grabskaya E.P.<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Research Institute of Comprehensive Exploitation of Mineral Resources named after Academician N.V. Melnikov RAS, Moscow, 111020, Russian Federation

<sup>2</sup> Sergo Ordzhonikidze Russian State University for Geological Prospecting, Moscow, 117997, Russian Federation

<sup>3</sup> ANO VO "MosGU", Moscow, 111395, Russian Federation

## Authors Information

**Bobin V.A.**, Doctor of Engineering Sciences, Head of the Department, [bobin\\_va@mail.ru](mailto:bobin_va@mail.ru)

**Grabsky A.A.**, Doctor of Engineering Sciences, Professor, Head of the Department of Mining engineering, e-mail: [grabskyaa@mgri.ru](mailto:grabskyaa@mgri.ru)

**Grabskaya E.P.**, PhD (Economic), Associate Professor, Associate Professor at the Department of Statistics, Marketing and Accounting, e-mail: [pgmk@mail.ru](mailto:pgmk@mail.ru)

## Abstract

The evidence is presented that the hypothesis about the possibility of generating methane from the fringe of coal matter during unloading of the coal seam, including the manifestation of dangerous gas-dynamic phenomena such as sudden emissions of coal and gas in coal mines, is not confirmed by experiments on sorption-desorption of methane, carbon dioxide, nitrogen, helium and argon by natural coals, nor by data on sudden emissions of coal and carbon dioxide, coal and nitrogen that occurred in Russia and abroad.

## Keywords

Mechanochemical reaction, Hypothesis, Methane generation, Coal, Ferromolecular space, Crystallites, Fringe, Sudden outburst.

## References

1. Bobin V.A. Sorption processes in natural coal and its structure. Moscow: IPKON of the USSR Academy of Sciences Publ., 1987. 104 p. (In Russ.).

2. Bulat A.F., Skipochka S.I. & Palamarchuk T.A. Physico-chemical model of methane generation by coal bed. *Proceedings of the National Academy of Sciences of Ukraine*, 2009, (11), pp. 53-58. (In Russ.).

3. Dubinin M.M. & Severina E.D. Sorption and structure of active carbons. *GPH*, 1950, Vol. 24, (4), pp. 10. (In Russ.).

4. Bering B.P. & Sierpinski V.V. Theory of adsorption equilibrium, based on the thermodynamics of vacancy solutions. *Izvestiya AN SSSR. Chemistry series*, 1974, (11), pp. 2427-2440. (In Russ.).

5. Ettinger I.L. Physical chemistry of a gas-bearing coal seam. Moscow: Nauka Publ., 1981, 104 p. (In Russ.).

6. Ayruni A.T. Forecasting and prevention of gas dynamic phenomena in coal mines. Moscow: Nauka Publ., 1987, 310 p. (In Russ.).

7. Kuznetsov S.V. Natural permeability of coal seams and methods of its determination. Moscow, Nauka Publ., 1978, 122 p. (In Russ.).

8. Mountain Encyclopedia. Moscow, Soviet Encyclopedia Publ., 1984, Vol. 1, pp. 392-393. (In Russ.).

## For citation

Bobin V.A., Grabsky A.A. & Grabskaya E.P. On the issue of mechanochemical transformation of the fringe of coal matter leading to the formation of methane. *Ugol'*, 2022, (2), pp. 10-13. (In Russ.). DOI: [10.18796/0041-5790-2022-2-10-13](https://doi.org/10.18796/0041-5790-2022-2-10-13).

## Paper info

Received December 15, 2021

Reviewed January 11, 2022

Accepted January 18, 2022

UNDERGROUND MINING