

УДК 547.211 : 662.74

**ПРИРОДНАЯ РАВНОВЕСНАЯ СИСТЕМА «УГОЛЬ — МЕТАН»
И МЕТОДЫ ЕЕ ИЗУЧЕНИЯ***И. Л. Эттингер*

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Метано-угольные месторождения	1185
2. Методы изучения природной системы «уголь — газ»	1187
3. Уголь как компонент системы «уголь — газ»	1189
4. Газ как компонент системы «уголь — газ»	1195

1. Метано-угольные месторождения

Месторождения каменных и бурых углей составляют своеобразную и очень важную в практическом отношении газогенную область земной коры.

Основные компоненты газов угольных пластов — углекислый газ, азот и метан. Появление CO_2 в угольных пластах связано с окислением угля кислородом, метаморфизмом пород, миграцией продуктов жизнедеятельности живых существ в почвенном слое и миграцией воздушной углекислоты. Азот имеет только воздушное происхождение, а метан является продуктом метаморфизма угля.

В недрах угольных бассейнов газовая фаза не находится в состоянии покоя: газы метаморфизма угля и пород движутся вверх к земной поверхности, а газы воздушного происхождения и биохимических процессов — в обратном направлении. Наличие двух постоянных потоков приводит к созданию между ними динамического равновесия. При установившемся равновесии в угольных пластах удается выделить¹ отдельные газовые зоны с преобладанием в них тех или иных компонентов: зона азотноуглекислых газов; зона азотных газов; зона азотнометановых газов и зона метановых газов.

Современная газоносность угольных пластов, кроме газодинамических процессов, зависит также и от локальных геологических условий; к таким условиям относятся различные углы залегания и степень погружения пластов, наличие у них геологических нарушений и обнажений, различная газопроницаемость углей и пород, действие инфильтрационных вод и т. д.; все это может помогать, либо препятствовать миграции угольных газов к дневной поверхности.

При образовании каменного угля средней степени метаморфизма, примерно четверть всей органической массы превращается в метан. При дальнейшем преобразовании угля в антрацит, еще 10% всей его массы переходит в газовую фазу².

Однако в современных угольных пластах такие количества метана не обнаруживаются. Лишь около одного процента (по весу) по отношению к угольной массе составляет тот метан, который сейчас находится в угольных пластах, вскрываемых горными работами².

Растворимость метана мала; следовательно инфильтрационные воды уносили с собой очень немного метана. Химическое взаимодействие ме-

тана с породами в литосфере практически не имело места, так как при температурах, при которых происходило углеобразование, метан инертен и не взаимодействует ни с кислотными, ни со щелочными породами.

Для метана имеется только один путь выхода из угольного пласта, это диффузия в атмосферу; однако если подсчитать количество метана, выделившееся за все время существования угольных отложений, и вычесть из него запасы метана, оставшиеся связанными с углем, то окажется, что 0,02—0,03% атмосферы должно было бы состоять из метана, даже если не учитывать более мощные источники метана, чем углеобразование (вулканы, природные газы, нефтяные скважины, поверхностное гниение растений и т. д.). Тем не менее в атмосфере метан не обнаруживается в каких-либо ощутимых количествах.

Наиболее вероятно предположение об окислении метана в тех слоях газовой оболочки земной коры, где имеется заметное количество озона, а также при грозových разрядах, причем метан окисляется до углекислоты, минуя стадии формальдегида и окиси углерода.

Однако те количества метана, которые насыщают угольные пласты в их современном состоянии, настолько велики, что позволяют рассматривать угольные месторождения как метанугольные. К метану угольных пластов часто относятся лишь как к помехе при добыче угля, но ведь и природные газы долго рассматривались лишь как второстепенное горючее ископаемое, эксплуатация которого велась попутно при добыче нефти.

Объем газа, выделяющегося из угля в угольных шахтах растет с каждым годом; максимальное метановыделение приближается уже к 100 м³ (в некоторых случаях до 300 м³) на тонну добываемого угля; суммарная теплотворная способность этого газа равна 15% и выше от

ТАБЛИЦА 1

Количество метана, выделяемого из всех угольных шахт страны, м³·10⁶ в сутки

США	11,0	Япония	2,8
ФРГ	8,5	Бельгия	2,6
Англия	8,0	Чехословакия	1,2
СССР	7,0	Польша	1,0
Франция	3,0	Голландия	0,4

калорийности угля^{3,4}. Поэтому при подсчете запасов и оценке угольных месторождений их нужно рассматривать как комплексные месторождения твердого и газообразного топлива и соответственно проектировать комплексную разработку обоих горючих ископаемых. Угольная шахта теперь становится производителем не только угля, но и более

ценного (по калорийности и удобству использования) топлива — рудничного газа, энергия которого до сих пор терялась при вымывании его вентиляционной струей.

Запасы метана в угольных пластах промышленного значения (в пересчете на условное топливо) занимают среди горючих ископаемых второе место после угля и в семь раз превышают разведанные запасы природного газа⁴.

Рудничный газ, выделяемый за год из угольных шахт Англии эквивалентен 23·10⁸ ккал или 13·10⁶ т угля хорошего качества².

Представление о количестве метана, выделяемого в основных угледобывающих странах, при разработке угольных месторождений дают таблицы Лидина и Айруни (табл. 1), относящиеся к началу 1962 г.

При выделении (попутно при добыче угля) столь больших количеств метана (для СССР — 2,5·10⁹ м³ в год) нельзя уже обходить вопрос об использовании этого газа в народном хозяйстве.

Конечно, не весь метан угольных месторождений может быть использован, ввиду его низкой концентрации в вентиляционной струе, но при

искусственном каптаже метана, который все в большей степени развивается у нас и за рубежом, рудничный газ используется в качестве бытового, промышленного и моторного топлива и химического сырья.

В СССР намечено к 1965 г. увеличить добычу рудничного газа от 250 млн. м³ в 1961 г. до 1 млрд. м³ в год³.

Вопрос об извлечении из угля метаморфического метана, кроме повышения энергетических запасов, имеет и другую, не менее важную сторону. В силу взрывчатости кислородно-метановой смеси, рудничный газ всегда угрожал жизни горняков, которые считали его своим главным врагом и помехой в работе.

При современной разработке пластов наиболее ценных коксующихся углей, глубина горных работ быстро возрастает и вместе с тем возрастает количество газа, выделяющегося с каждой тонной добываемого угля.

В СССР к 1 января 1960 г. 84% всего добываемого угля разрабатывалось подземным способом, причем свыше 66% всех шахт являлись газовыми, а 30% относились к сверхкатегорным, т. е. к таким, в которых выделяется по отдельным участкам больше 15 м³ газа на тонну добываемого угля⁵.

Создание безопасных условий труда шахтеров и повышение рентабельности угольных месторождений — это две стороны одного и того же вопроса, который сводится к тому, как сделать уголь конкурентно-способным источником энергии по сравнению с природным газом, нефтью, гидроэнергией и энергией атомного ядра.

Для научного и практического решения этих вопросов необходимо детальное и всестороннее изучение природной равновесной системы «уголь — метан», которая существует в большинстве разрабатываемых угольных пластов.

2. Методы изучения природной системы «уголь — газ»

Изучение строения угля, началось в тридцатых годах XIX века и осуществлялось методами «классической» химии, которая достигла многого при изучении химической природы и состава ископаемых углей, а также при установлении химизма процессов на различных стадиях углеобразования; но она оказалась беспомощной, когда дело дошло до представлений о тонкой структуре и строении поверхности угля, изучение которых необходимо для современной технологии его добычи и использования.

За последние 15—20 лет сформировалась наука об угле^{6,7}, которая объединила химико-аналитические методы изучения угля с современными достижениями точных наук. Как у нас, так и за рубежом широко проводятся обширные геологические, петрографические, физические, химические, механические и физико-химические исследования угля как источника энергии, металлургического и химического сырья и среды, в которой приходится работать человеку под землей.

Можно попытаться представить общую картину методов изучения ископаемых углей и указать разрешающую способность каждого способа исследования. Как всякая классификация природных явлений и изучающих их наук, эта схема имеет большой элемент условности.

В геологии угольных месторождений, углем называется твердая горючая осадочная горная порода растительного происхождения, содержащая минеральные примеси⁸.

В петрологии угля изучаемой единицей является угольный пласт, определяемый как компактное напластование, состоящее из угольных

пачек, различных по степени химической модификации растительных остатков, а также из минеральных включений и прослоек⁹.

В углепетрографии, основным методом исследования которой является оптическая микроскопия, уголь представляется как гетерогенное вещество, состоящее из различных петрографических компонентов, отличающихся между собой по цвету, физико-механическим и оптическим свойствам и степени сохранности растительной структуры¹⁰.

Физико-химические методы исследования повышают разрешающую способность по сравнению с оптической микроскопией на три порядка, т. е. до 10^{-7} см; они позволяют изучать состояние и величину поверхности ископаемых углей, их пористую структуру и распределение пор по размерам.

С точки зрения физической химии ископаемых углей, уголь — это высокопористый природный сорбент.

Коллоидные исследования угля не увеличивают разрешающей способности в изучении структуры, но дают новый подход к представлению об углях. Угльное вещество в начальных стадиях углеобразования является гетерогенной высокодисперсной системой, которая состоит из продуктов превращения растительных остатков, диспергированных в воде, и обладающей агрегативной устойчивостью.

Такая система может возникать двумя путями: 1) диспергированием грубо-дисперсной многофазной системы или 2) из однофазной системы, путем укрупнения молекул и их агрегатов. Оба эти способа образования коллоидных систем имели место во время торфяной и бурогоугольной стадии углеобразования¹¹.

Каменные угли являются также коллоидами второго типа, т. е. высокомолекулярными системами, где и дисперсная фаза, и дисперсионная среда находятся в твердом состоянии¹².

При метаморфизме такие твердые системы проходят стадии набухания, диспергирования, образования коллоидных систем, их старения и разрушения.

Гетерогенный характер углехимических реакций, в которых участвуют природные угли, неравномерное участие в этих реакциях различных реакционно-способных групп углей¹³ приводит к представлению об их макромолекулярной структуре; уголь представляется как пространственный полимер, в котором плоские полициклические сетки атомов ароматического углерода соединяются между собой боковыми цепями (фенольными, гидроксильными, хинонными, эфирными и др.)^{14, 15}.

Глубже всех проникают в структуру угля физические методы. Изучение рентгеновской дифракции дает представление о размерах полициклических элементов макромолекул. Инфракрасная спектроскопия определяет различные формы C—H связей и количественное соотношение между ароматикой и алифатическими соединениями.

Благодаря применению физических методов удалось показать, что угльное вещество при метаморфизме превращается в карбонид, у которого плоские полициклические сетки атомов углерода поворачиваются, стремясь сложиться в стопку; часть электронов углеродных атомов при этом выходит в пространство между атомными слоями и обуславливает усиление электро- и теплопроводности¹¹.

Перечисленные восемь основных представлений об угле различны по терминологии и методам исследования, степени проникновения в строение угля и возможностям практического использования этих представлений для изучения природной системы «уголь — газ».

Условия накопления, в которых создавалось угльное месторождение, определяют количества газа, сохранившиеся в пластах; наличие

различных петрографических микрокомпонентов углей придает неодинаковую сорбционную способность углям с одинаковой степенью метаморфизма; механические и геологические свойства угольных коллоидов связаны с различной степенью газонасыщенности угля; количественное соотношение между циклическими конденсированными ядрами и боковыми группами алифатических соединений определяет степень природной активации углей как сорбентов; упорядоченность графитовой решетки ведет к исчезновению сорбционных свойств у ископаемых углей и т. д.

Изучение системы «уголь — газ» базируется, главным образом, на физико-химических исследованиях, но оно немыслимо без геологии, петрологии и петрографии, науки о коллоидах, углехимии и физики.

3. Уголь как компонент системы «уголь — газ»

Свойства угля как высокопористого сорбента определяются интервалом структурных величин, различающихся между собой, по крайней мере, на пять порядков (от 10^{-3} до 10^{-8} см).

Для того, чтобы разобраться в столь большом количестве структурных элементов, необходимо попытаться классифицировать угольные структуры по их природе и размерам.

В угле можно различать: 1) молекулярную структуру, определяющую химическую природу и реакционную способность угля и 2) дисперсную (коллоидную) структуру, определяющую поведение угля в нехимических процессах.

В довольно сложной молекулярной структуре угля можно разобраться только, если продолжить классификацию далее и разделить молекулярную структуру на две, изучаемые различными методами: а) низкомолекулярную структуру и б) полимерную или макромолекулярную.

Эти три основные структуры угля (молекулярная, макромолекулярная и коллоидная) в основном определяют поведение угля при его взаимодействии с газами.

С одной стороны к ним примыкают более грубые дисперсоиды (петрографические компоненты и растительные остатки), а с другой — атомные структуры.

а. Молекулярная структура углей. Для молекулярной структуры ископаемых углей характерно расположение атомов углерода в вершинах правильных шестиугольников¹⁶. В основе углеродного скелета находятся гексагональные системы циклического строения, различная ориентировка которых определяет характер молекулярной структуры углей.

При метаморфизме ископаемых углей происходит обуглероживание вещества, т. е. увеличение содержания углерода за счет кислорода и водорода, а также за счет «вторичных» элементов (азот, сера и другие).

Однако рентгеновские исследования углей разбили представления о них, как о молекулярно-однородной системе, в которой, по мере продвижения ее в метаморфическом ряду, лишь увеличивается количество одинаковых кирпичей. Угольное вещество оказалось гетеромолекулярным.

Исследование в рентгеновских лучах обнаружило в ископаемых углях два типа молекулярных структур: неупорядоченную, вызывающую общее рассеяние рентгеновских лучей, и более упорядоченную, которая обуславливает дифракцию их в определенном направлении¹⁷.

Более упорядоченные участки структуры представляют собой слои из шестиугольников; число конденсированных колец в такой двумерной

решетке составляет от четырех до десяти⁶; с метаморфизмом диаметр этих пластинок гексагонально-циклического строения возрастает от 7 до 16 Å; в большинстве они ориентированы друг по отношению к другу случайно и не создают правильной графитовой пространственной решетки; максимальное количество правильно ориентированных слоев колеблется для углей равной степени метаморфизма от трех до десяти¹⁸. Дифракция рентгеновских лучей изменяется для углей в метаморфическом ряду (рис. 1) и существенно отличается от дифракции, характерной для графита^{7, 19}.

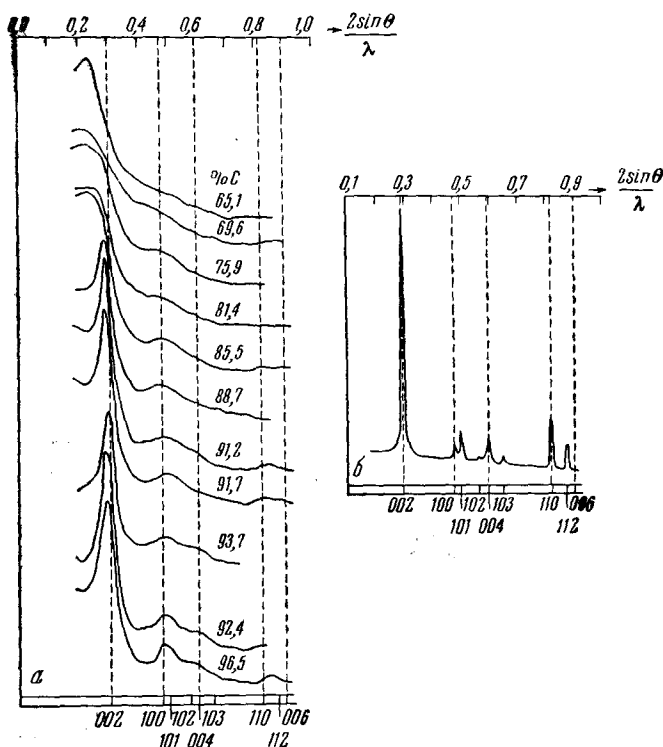


Рис. 1. Фотометрические кривые рентгенограмм. а — угли, б — графит

Таким образом, в углях нет графитовых кристаллов, а имеются лишь те элементы, из которых, при соответствующих условиях температуры и давления, кристаллы могут образоваться. Эти зачатки будущих кристаллических структур (кристаллиты) являются ядрами молекулярной структуры угольного вещества.

Каркас из графитоподобных кристаллитов связан между собой боковыми группами — своеобразными перемычками. Эти боковые группы являются наиболее неупорядоченной частью молекулярной структуры, вызывающей общее рассеяние рентгеновских лучей. В состав боковых радикалов алифатического строения могут входить, кроме углерода, водорода и кислорода, еще сера, азот и другие элементы. Деструктивное разложение угля при нагревании его без доступа воздуха, в первую очередь приводит к отщеплению нестойких боковых групп; остающиеся части уплотняются в более крупные агрегаты с увеличенным содержанием углерода и уменьшенным выходом летучих веществ.

Ядра из полициклических слоев и боковые алифатические группы, связывающие ядра между собой, вместе образуют первичную молекулярную структуру угля. Подобная структурная модель угля, предложена Хиршем¹⁸.

С отщеплением боковых групп связан механизм образования газов из угольного вещества, протекающего в недрах земной коры. Газообразование осуществляется путем гомолитических реакций, которые происходят в наиболее слабых участках молекулярной структуры, т. е. в местах присоединения боковых групп к гексагональным графитоподобным слоям.

Если для разрыва связи между углеродными атомами в молекуле C_2H_6 требуется 82,6 ккал/моль, то для разрыва связи между углеродными атомами, из которых каждый связан с тремя ароматическими кольцами, требуется уже только 10—12 ккал/моль.

6. *Макромолекулярная структура углей.* По многим признакам угли напоминают искусственные поликонденсированные смолы. Физические и химические свойства углей непостоянны, и в определенных пределах изменяются; угли нелетучи и не имеют определенной точки плавления или затвердевания; растворимость углей изменяется в зависимости от количества растворителя и продолжительности нагревания, причем угли набухают в растворителях; вместо кристаллизации в углях наблюдается остеклование; угли подвержены медленно протекающей пластической деформации с большой температурной зависимостью для нее; в пластическом состоянии угли обладают большой вязкостью.

В процессе метаморфизма ископаемые угли подвергаются полимеризации, которая приводит к созданию для них особого аморфного состояния с двойственным характером молекулярной структуры, состоящей из кристаллитов и амфорных участков.

Внутримолекулярные реакции (дегидратация, декарбоксилирование и другие) характерны только для буроугольных стадий углеобразования; основными процессами при метаморфизме каменных углей являются межмолекулярные реакции конденсации, т. е. роста молекул угольного вещества, с повышением содержания углерода с 75 до 95%. Для протекания таких реакций необходимы определенная температура активации и межмолекулярный контакт, осуществляемый в угольных пластах благодаря давлению вышележащих горных пород.

При метаморфизме каменных углей полимеризация их молекулярной структуры происходит в основном за счет отщепления боковых цепей; конденсированные полициклические слои сближаются при этом на расстоянии $\sim 3,5$ Å; угольное вещество приобретает свойства карбоида с характерным черным цветом, электро- и теплопроводностью; ароматические свойства, начиная со стадии коксовых углей постепенно исчезают, так как угли не нитруются, не сульфировуются, т. е. не дают типичных для ароматических соединений реакций¹¹.

При отщеплении боковых групп в местах их отрыва остаются ненасыщенные химические связи, которые способствуют уплотнению молекулярной структуры.

Первичная молекулярная структура, состоящая из ядер и боковых групп, образует частицы, которые служат элементами структуры второго порядка²⁰. В угольном веществе при этом образуются гигантские макромолекулы полимерного характера. В макромолекулах углей ближний порядок соблюдается только в пределах каждого кристаллита в виде двумерной решетки. За пределами кристаллитов этот порядок не существует. Кристаллиты — небольшие ориентированные участки — скрепляют угольные полимеры, подобно обручам, и делают прочной

всю систему (рис. 2). Каждый кристаллит несколько повернут относительно другого, причем направление поворотов чисто статистическое²¹.

Природные угли относятся к той группе твердых полимеров, значение которых очень велико в биологии и технике (каучук, целлюлоза, белки, пластмассы и др.). В твердых полимерах до 60% вещества находится в аморфном состоянии, в то время, как в низкомолекулярных веществах при кристаллизации аморфная фаза исчезает полностью²².

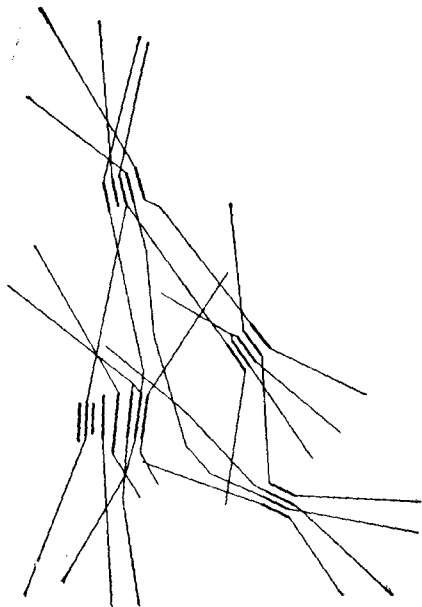


Рис. 2. Макромолекулы полимерного характера (по П. П. Кобеко)

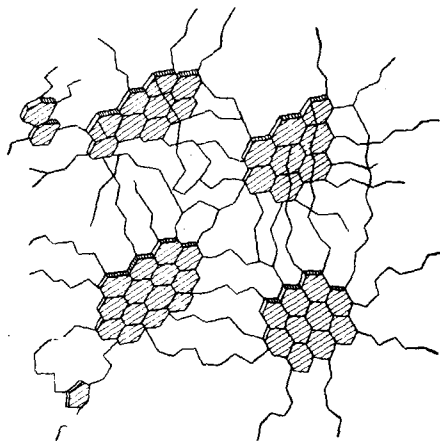


Рис. 3. Макромолекулы угля (по В. И. Касаточкину)

В низкомолекулярных веществах кристаллизация резко меняет их структуру и термодинамические свойства; это объясняется тем, что вся аморфная масса перестраивается в кристаллы с четкими поверхностями раздела. В полимерах же, подобных природным углям, упорядоченные и неупорядоченные участки структуры неразделимы; в кристаллитах содержится лишь небольшое количество атомов, достаточное для интерференции рентгеновских лучей, но недостаточное для изменения термодинамических свойств вещества.

С конца прошлого столетия в работах углехимиков делались многочисленные попытки создания структурно-химических представлений о макромолекулах каменных и бурых углей и изображения их в виде формул²³, но ни одна из них не привела к созданию общепринятой модели. Это объясняется трудностями согласования представлений органической химии с данными физического исследования. Наиболее удачно представлен двойственный характер макромолекул угля на модели Касаточкина¹⁹ (рис. 3).

Модель Кревелена⁷ создана на основе исследований оптических и механических свойств и элементарного состава углей. В этой модели, базирующейся на представлениях органической химии, выделены ячейки циклической части структуры. Такие участки не являются точным подобием друг друга, как это наблюдается в линейных полимерах с регулярным повторением мономеров²⁴. Ценность модели в наглядном

представлении существования «ядра» и боковых цепей в макромолекулах угольного вещества.

Молекулярный вес макромолекул полимеров колеблется в очень широких пределах от 10^3 до 10^6 . Для макромолекул угольного вещества различные авторы обычно указывают меньшие величины; Кревелен считает на основании проведенного им статистического структурного анализа углей, что при возрастании содержания углерода с 81,5 до 96,0%, число колец в упорядоченных слоях увеличивается от четырех до десяти, а молекулярный вес растет от $0,5 \cdot 10^3$ до $1,25 \cdot 10^3$ ²⁴.

Уитекер²⁵, производя определение молекулярного веса осмометрическим методом для продуктов термического растворения углей в этилдиамине, получил величины $9 \cdot 10^3$ — $12 \cdot 10^3$.

Вероятно, наиболее правильно представление²⁶ о том, что уголь, существующий в виде монолитной агрегатной системы, имеет бесконечный молекулярный вес, подобно кристаллу неопределенной величины.

в. *Коллоидная структура угля.* Коллоидная (дисперсная) структура угольного вещества грубее атомной, молекулярной и макромолекулярной структур. Еще в стадии торфяного болота агрегаты частиц гумусового и сапропелитового материалов приобретают настолько большие размеры, что это вызывает появление у них коллоидных свойств.

Сложная коллоидная структура налагается на молекулярную структуру угольного вещества, искажает его свойства и придает углю особые качества, определяющие его поведение как компонента системы «уголь — газ». Для разных углей коллоидные свойства могут резко отличаться друг от друга, даже при очень большом сходстве молекулярного состава²⁰. К коллоидной структуре угольного вещества относятся частицы с размерами от 10^{-5} до 10^{-7} см поры и капилляры с присутствием им капиллярными силами, неоднородные участки поверхности, где главную роль играют поверхностные силы и т. д.

Угольные коллоиды занимают особое место, так как они могут быть отнесены к обоим основным типам коллоидов; дисперсным гетерогенным системам и к высокомолекулярным системам, образовавшимся за счет укрупнения макромолекул или образования полимеров. Объясняется это тем, что на протяжении длительного процесса углеобразования, структура и свойства угольных коллоидов резко изменялись.

В первой стадии, которая может считаться в основном биохимической, на дне болот происходило оторфенение растительных остатков; при этом образовывались коллоидные гидрозоли, т. е. дисперсные гетерогенные системы первого типа.

Затем гидрозоли теряли свою агрегативную устойчивость и наступал процесс слипания коллоидных частиц. Гидрозоли превращались в гидрогели — сетчатые пространственные структуры из жестких коллоидных частиц и капилляров, заполненных водой (торфы и землистые бурые угли). Такие гели занимают промежуточное положение между жидкими коллоидами и твердыми полимерами.

Во второй стадии углеобразования (геохимической) эластичные гели превращались в твердые полимеры за счет укрупнения макромолекул угольного вещества (второй тип коллоидных систем).

На ранних стадиях углеобразования вода являлась дисперсной средой; в последующих стадиях она механически увлекалась ячейками гидрогеля; на метаморфических стадиях каменных углей вода в свободном состоянии практически исчезает. Оставшаяся вода удерживается либо близкодествующими адсорбционными силами, либо суще-

ствуется в каменных углях в виде тонкой пленки жидкой воды, удерживаемой адгезионными силами. В таком состоянии вода уже теряет свойства растворителя или дисперсионной среды.

При дальнейшем метаморфизме, сопровождающемся дальнейшей потерей воды и уплотнением молекулярной структуры, частицы второго порядка (макромолекулы) образуют еще более крупные агрегаты — элементы дисперсной структуры третьего порядка. Уголь превращается в пространственный твердый полимер. Коллоидные свойства такого полимера определяются уже не столько размерами частиц, сколько наличием большой поверхности раздела со значительной величиной свободной энергии поверхности.

Уплотнение молекулярной структуры углей сопровождается отщеплением боковых групп; при этом в молекулярной структуре угольного вещества образуются пустоты. Силы молекулярного притяжения стремятся сжать эти пустоты и вызвать усадку угля²⁰. Однако угли, являющиеся пространственными полимерами с частично упорядоченными участками двухмерной кристаллической решетки, характеризуются малой величиной обратимых удлинений и довольно значительными величинами модуля упругости (до $15 \cdot 10^{10}$ дин/см^2)². Поэтому угольное вещество сопротивляется сжатию и пустоты в нем, в значительной степени, сохраняются. Этому помогает тот факт, что в пустотах находятся газы, образовавшиеся при отщеплении боковых групп, и не имеющие условий для миграции из пласта. В углях появляется ультрапористость, определяющая высокую сорбционную активность ископаемых углей и создается реальное основание для длительного существования в угольных пластах системы «уголь — газ».

Поры в углях часто рассматривают как пустоты, стенками которых служат обычные фазовые поверхности, однако поверхность ультрапор, благодаря их малой величине, находится на грани исчезновения фазы и не обладает свойствами микроскопической поверхности^{20, 22}. Расчет внутренней поверхности пор по величине сорбции углями газов, которую принимают как конденсацию на фазовых поверхностях, носит, в силу указанных выше причин, условный характер.

Обычно, когда говорят о коллоидной структуре углей, то для обозначения коллоидных частиц пользуются термином «мицелла». Термин «мицелла угольного вещества» имеет двоякое значение.

В состоянии коллоидного гидрозоля угольная мицелла, как и во всех других золях, состоит из центрального ядра твердого вещества и окружающего ядро двойного электрического слоя сольватированных ионов; первый слой стабилизирующих ионов адсорбирован на поверхности центрального ядра. Вся система в целом электронейтральна.

Более часто встречается второе представление о мицеллах угольного вещества, относящееся к его состоянию в виде твердого пространственного полимера. По этому представлению мицелла угольного вещества должна представлять собой комплекс макромолекул, т. е. структурную единицу третьего порядка по отношению к молекулам и макромолекулам. Это коллоидная частица (10^{-5} — 10^{-7} см) с фазовой поверхностью раздела и частично упорядоченной структурой (кристаллиты или ядра макромолекул). Цепь отдельных макромолекул образуют более или менее сферические мицеллы, либо путем изгибания макромолекул и складывания их в виде пучков, связанных поперечными мостиками, либо путем радиальной упаковки макромолекул с последующим образованием поперечных связей между ними¹².

На основании определения теплоты смачивания углей в метаноле Бэнгем²⁷ установил величину внутренней поверхности углей в 20—

200 м²/г и вычислил отсюда следующие диаметры мицелл: 230 Å для газовых и 2500 Å для коксующихся углей.

Коллоидные свойства твердого полимера проявляются особенно четко у петрографически наиболее однородного компонента угля — витрена. Материнским веществом витрена является гидрогель торфяных пластов, который благодаря синерезису терял большую часть воды, затвердевал и становился неэластичным.

4. Газ как компонент системы «уголь — газ»

Роль газового компонента системы «уголь — газ», существующей в угольных пластах, определяется его происхождением, качественным и количественным составом газовой смеси, насыщающей пласты, и силами, связывающими газ с углем.

Газы, образовавшиеся на ранних стадиях углефикации, почти полностью покинули угольные пласты, мигрируя разными путями к поверхности. Уплотнившиеся затем над пластами породы кровли препятствовали миграции газов и создавали условия для их накопления; сравнительно короткий (с геологической точки зрения) промежуток времени был недостаточен для того, чтобы угольные пласты отдали газы, которые образовались в поздних стадиях регионального метаморфизма и возникали при тектонических процессах^{24, 25}.

Различие геологических условий угольных пластов и геохимических процессов, сопровождавших метаморфизмы углей приводят к различной газонасности пластов, составу газов и зональности их распределения по вертикали. Процессы внутрипластовой миграции газов не сгладили неравномерность в их распределении по пласту, связанную с генезисом газов^{28, 29}. Для угольных месторождений существует газовая зональность (рис. 4), причем для разных месторождений и даже разных частей месторождений границы зон различны.

Представления о зональном распределении угольных газов позволяют выделить основные компоненты газов угольных пластов, их соотношение в различных зонах и указывают как эти соотношения меняются для различных пластов и разных глубин.

Для небольших месторождений делались попытки говорить о среднем составе газа, насыщающего угольные пласты в масштабах данного месторождения; при всей их условности такие данные дают некоторую иллюстрацию того, какие газы и в каких количественных пределах содержатся в пластах в современном их состоянии.

Так, например, Коппенс³⁰ на основании анализа 50 проб газа, отобранных в зоне метановых газов на 63 шахтах Бельгии, приводит следующий состав газов бельгийского месторождения (табл. 2).

Ниже зоны газового выветривания основным компонентом газов угольных пластов является метан.

Вопрос о происхождении углекислого газа не может считаться решенным. По Грехэму³¹, газообразование при углефикации растительных остатков проходит через следующие стадии: в начальной стадии,

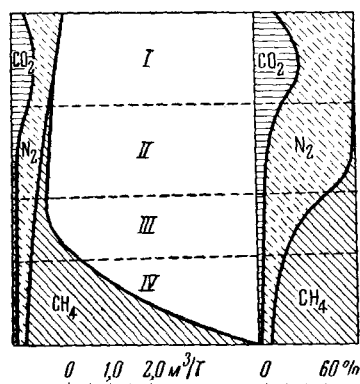


Рис. 4. Газовая зональность угольных месторождений (по Г. Д. Лидину)

когда содержание углерода повышается с 65 до 79%, выделяется преимущественно CO_2 ; при дальнейшем росте содержания углерода с 79 до 85,8% выделяются CO_2 , H_2O и CH_4 , причем углекислоты выделяется в два раза больше по объему, чем метана; при повышении содержания углерода до 88%, количество образующегося CH_4 увеличивается, а при содержании углерода 92,3% образуется уже, главным образом, метан; выше 92,3% выделяется только метан.

ТАБЛИЦА 2

Состав газов бельгийских угольных пластов

	CH_4	C_2H_6 (г. у.)	H_2	CO_2	N_2 (+Ar)	He (+Ne)
Минимальное содержание	92,9	0,02	0,000	0,03	0,0	0,001
Максимальное содержание	99,6	2,79	0,235	3,38	6,1	0,330
Среднее содержание	97,3	0,47	0,044	0,74	1,5	0,044

Косвенным подтверждением преимущественного образования CO_2 на ранних стадиях углефикации являются опыты Бергиуса³² по искусственной углефикации торфа. При нагревании сухого торфа Бергиус получал так называемый «бурый уголь», содержащий 75,4% С. При нагревании 10 г торфа выделялось 1110 мл газа, содержащего 88,1% CO_2 , 8,4% CH_4 , 2,2% H_2 и т. д. При дальнейших опытах по углефикации этого «бурого угля», проводившихся Бергиусом при давлении до 6000 ат, получался продукт с 89% С. В выделяющемся газе уже содержалось 70—80% CH_4 и 8—11% CO_2 .

Углекислый газ, образовавшийся на ранних стадиях углефикации уходил из угольных пластов, улетучиваясь в атмосферу, растворяясь в пластовых водах и взаимодействуя с вмещающими породами, образуя карбонаты.

Тот же углекислый газ, который содержится в угольных пластах в настоящее время, имеет различное, но иное происхождение: 1) ювенильная углекислота (чаще всего вулканического происхождения) проникает в угольные пласты из источников, расположенных ниже их^{24, 32}; 2) углекислый газ, является конечным продуктом глубокого окисления углей, причем окислению особенно легко подвергаются бурые угли, что объясняет, например, большое содержание CO_2 в шахтах Подмосквового бассейна³³.

Таким образом, для современных угольных пластов CH_4 является эндогенным газовым компонентом, а CO_2 экзогенным.

Предположения о локальном проникновении высших углеводородов — гомологов метана в угольные пласты из нефтяных залежей или нефтеобразующих веществ, пока остались недоказанными. Более вероятно предположение об образовании высших углеводородов совместно с метаном при метаморфизме угля и потери их при последующей природной дегазации пласта.

Количества метана, образовавшиеся на протяжении процесса углефикации, значительно превышают те количества газа, которые сейчас обнаруживаются в угольных пластах. По Лидину¹, количество метана, образовавшееся при переходе от бурых углей к длиннопламенным, достигает 30—40 м³/т, к жирным углям — 70—80, к тощим — 120—150 и к полуантрацитам — до 200 м³/т. Паттейский³⁴ считает, что эти количе-

ства выше (при переходе к жирным углям выделяется 300—350 м³/т), а Видаль³⁵ называет цифры до 1300 м³/т (для антрацитов).

В торфяной стадии углеобразования, когда происходило зарождение угольных макромолекул и образование гидрозолей, еще не было условий для создания равновесной системы с газовым компонентом; газы, выделяющиеся при реакциях углеобразования, улетучивались.

В следующих стадиях, когда гидрозоли превращались в гидрогели, которые затем подвергались синерезису и теряли воду, в них образовывались полости различных размеров. В углях создавалась пористая структура; эта структура качественно и количественно видоизменялась как при превращении торфа в бурый уголь, так и при превращении бурого угля в каменный.

В пористой структуре ископаемых углей появились силы, связывающие уголь с газом, что сделало возможным создание и сохранение до настоящего времени природной равновесной системы «газ — уголь». Для валентной химической связи между атомами углерода в гексагонально-циклической части макромолекул угля характерно близкое действие и большая величина связывающих сил (порядка 10² ккал/моль); силы, связывающие циклическую часть молекул с боковыми цепочками, имеют энергию на порядок меньше (10¹ ккал/моль); ван-дер-ваальсовы силы, связывающие угольное вещество с газами, имеют энергию связи еще на целый порядок меньше (10⁰ ккал/моль), но характеризуются сравнительно большой сферой действия, неспецифичностью и аддитивностью.

Ван-дер-ваальсовы силы, определяющие сорбционную емкость ископаемых углей по отношению к газам, начинают заметно проявляться тогда, когда из углей при метаморфизме уходит вода и удаляются боковые группы, которые ранее экранировали сорбирующую поверхность угля.

Таким образом, в результате физических и физико-химических процессов, происходивших на протяжении генезиса, диагенезиса и метаморфизма углей, в них создавалась такая специфическая структура, которая придала углям свойства активных природных сорбентов и явилась предпосылкой для создания природной системы «газ — уголь».

Всестороннее изучение такой системы имеет большое значение для теоретических и практических вопросов не только добычания, но и использования углей, так как во многих случаях теперь следует говорить не об угольных, а о метано-угольных месторождениях.

Изучение системы «газ — уголь» включает ряд вопросов, важнейшими из которых являются: изучение форм связи угля с поглощенными газами, сорбционных и коллекторских свойств угля, физических и физико-химических условий равновесия системы на разных глубинах и в разной геологической обстановке, условий сдвига равновесия в системе при изменении давления, температуры, механических воздействий и т. д.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Д. Лидин, Газообильность каменноугольных шахт СССР, т. I, Изд. АН СССР, М., 1949.
2. A. Egerton, Fuel, **31**, 385 (1952).
3. Г. Д. Лидин, А. Т. Айруни, Ш. П. Джимшелейшвили, Дегазация угольных пластов и промышленное использование метана, Госгортехиздат, М., 1959.
4. L. Minchin, Coll. Eng., **29**, 179 (1952).
5. Карагандинский угольный бассейн, Справочник, Госгортехиздат, М., 1962.
6. J. Dryden, Proc. Resid. Conf. on Science in the Use of Coal. N. Y., 1958.
7. Д. Б. Ван-Кревелен, Ж. Шуер, Наука об угле, Госгортехиздат, М., 1960.

8. Геологический словарь, Госгеолиздат, М., 1955.
9. W. Francis, Coal, London, 1954.
10. Ю. А. Жемчужников, А. И. Гинзбург, Основы петрологии углей, Изд. АН СССР, М., 1960.
11. В. С. Веселовский, Химическая природа горючих ископаемых, Изд. АН СССР, М., 1955.
12. Б. А. Онусайтис, Образование и структура каменноугольного кокса, Изд. АН СССР, М., 1960.
13. Т. А. Кухаренко, Химия и генезис ископаемых углей, Госгортехиздат, М., 1960.
14. М. А. Давыдова, В. И. Касаточкин, Л. Н. Муханова, Е. М. Тайц, Изв. АН СССР, ОТИ, Metallurgia и топливо, 1958, № 3, 171.
15. J. Dryden, Brenstoff. Chemie, **36**, 80 (1955).
16. М. М. Дубинин, Усп. хим., **34**, 513 (1955).
17. C. Cannon, J. of the Inst. of Fuel, **16**, № 87, 51 (1942).
18. P. Hirsch, Proc. Roy. Soc., **A226**, 143 (1954).
19. В. И. Касаточкин, Изв. АН СССР, ОТИ, 1951, 1321.
20. В. С. Веселовский, Испытание горючих ископаемых, изд. II, Геологиздат, М., 1963.
21. Л. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, М., 1952.
22. А. Г. Пасынский, Коллоидная химия. Изд. Высшая школа, М., 1959.
23. В. Е. Раковский, Ф. Л. Каганович, Е. А. Новичкова, Химия пирогенных процессов, Минск, 1959.
24. D. Krevelen, Brenstoff. Chem., **34**, 167 (1953).
25. A. Whitaker, J. Inst. Fuel, **28**, 219 (1955).
26. Р. Н. Смирнов, Исследование структуры углей методом окисления и нитрования, Изд. АН СССР, М., 1960.
27. D. Bangham, R. Franklin, W. Hirst, F. Maggs, Fuel., **28**, 231 (1949).
28. Я. Н. Фертельмейстер, О. П. Новодержкин, Сб. научных статей МакНИИ № 14, Госгортехиздат, М., 1960.
29. Г. Д. Лидин, Изв. АН СССР, ОТИ, **1944**, 337.
30. L. Correns, Ann. des Mines Belg., **33**, 191 (1932); **34**, 151 (1933).
31. J. Graham, Trans. of the Inst. of Min. Eng., **108**, 389 (1949).
32. F. Bergius, Ztschr. Elektrochem., **19**, 858 (1913).
33. Д. И. Коварский, Безопасность труда в горной промышленности, 1933, № 7, 3.
34. K. Patteisky, Bergbau Archiv, **11/12**, 5 (1950); **15**, 29 (1951).
35. V. Vidal, Revue de l'Industrie Minerale, **1948**, № 539, 777.

Институт Горного дела
им. А. А. Скочинского