

УДК 553.981:553.94:543.88 (477.62)

РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ГАЗОГЕНЕРАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВУГІЛЛЯ ДОНБАСУ

Привалов В. О.

(ДонНТУ, м. Донецьк, Україна),

Панова О. А.

(УкрНДМІ НАНУ, м. Донецьк, Україна)

Ізар А., Альсааб Д.

(Університет А. Пуанкаре I, м. Нансі, Франція)

В работе рассмотрены и проанализированы результаты искусственной углефикации образцов угля с использованием системы замкнутого ограниченного пиролиза и экспериментального определения объемов углеводородных газов, образовавшихся в процессе термального созревания органического вещества.

The results of artificial maturation of coal samples in closed confined pyrolysis system and experimental quantification of generated gaseous hydrocarbons are considered and analyzed.

Донецький басейн є найбільшим газовугільним басейном Європи, де вуглевидобуток на глибоких горизонтах сполучено з різким погіршенням умов безпеки праці за рахунок газового фактору й ускладнення форм проявів газодинамічних явищ. У вугленосних відкладах Донецького басейну містяться значні ресурси вуглеводневих газів, переважно метану, які утворилися в процесі вуглефікації. Під час видобутку вугілля метан виділяється у шахтні виробки та в атмосферу. Цей газ створює чимало проблем як з точки зору безпеки праці у копальнях, так і в екологічному сенсі. У гірничих виробках шахтний газ становить суттєву загрозу, бо його суміші з повітрям, де вміст метану становить від 5 до 15 %,

мають властивість вибухати. Викиди вуглеводневих збагачених на метан газів під час підземних робіт та зумовлені цим небезпечні умови гірничо-видобувних робіт - це основні проблеми, що стримують безпечний та ефективний видобуток вугілля у Донбасі.

Являючи собою джерело постійної небезпеки для шахтарів, метан, навіть витягненим на денну поверхню системами вентиляції чи в результаті вільної міграції газів у тріщинуватих масивах, які зазнали підробітку, істотно забруднює атмосферу, вносить вклад у парниковий ефект (тобто сприяє утриманню теплової енергії в атмосфері Землі), може спалахувати, утворювати вибухонебезпечні суміші та сприяти виникненню цілої низки негативних екологічних наслідків.

Майже всі шахтні поля Донбасу, за винятком східних антрацитових районів, характеризуються високим вмістом метану у вугіллях (від 8 до 37 м³/т). Крім того, у Донецькому басейні в складі вугленосної товщі поширені колекторські горизонти і компактні структурно-тектонічні форми, у яких акумулювалися міграційні вуглеводневі потоки. Незважаючи на об'єктивно високі рівні природної газоносності вугільних пластів та газозбагаченості гірничих виробок, у Донецькому басейні, як і раніше, існують труднощі з локалізацією покладів метану для рішення проблем попередньої дегазації експлуатаційних ділянок і промислової утилізації горючих газів.

Сучасний світовий досвід досліджень у вугільних басейнах свідчить [1, 2, 3], що коливання газоносності у вугільних пластах і вуглевмісних породах залежать від : а) фаціальних умов накопичення початкової газоматеринської органічної речовини (ОР), тобто, типу, мацерального складу, кінетичних параметрів та газогенераційного потенціалу керогену; б) термобарічних умов перетворення концентрованої в пластах вугілля і розсіяної у вміщуючих породах ОР під час вуглефікації; в) особливостей подальшої міграції газоподібних вуглеводнів, що утворилися в процесі термокаталітичної генерації, відповідно до тектонічної історії розвитку регіону та існуючих реалій щодо розподілу у вуглепородному масиві зон розущільнення, обводнювання, літологічних і тектонічних бар'єрів проникності, сорбційних властивостей вугілля й

гірських порід.

Процес перетворення органіки відбувається у процесі занурення вуглевісних відкладів під впливом мінливих за часом й у просторі теплових потоків та супроводжується утворенням вуглеводнів (ВВ) шляхом термічного відокремлення периферійних груп з подальшим розщепленням місткових і бічних аліфатичних ланцюжків від ароматичних кластерів макромолекул ОР. Одночасно відбувається процес концентрації й перегрупування конденсованих ароматичних структур, тобто, полімеризація основної матриці керогену, що призводить до зміни фізичних властивостей вугілля й зростання показника відбиття вітриніту. Отже процес термокаталітичної генерації вуглеводневих сполук проходить паралельно зі структуванням ОР.

Відповідно до теорії С. Ареніуса про швидкість хімічних реакцій, ступінь дозрівання ОР (вуглефікації) зростає по експоненті зі зростанням температури реакції:

$$R(T) = A \cdot \exp(-E_a/RT),$$

де $R(T)$ – константа швидкості реакції;

A – константа частотного фактору (має розмірність t^{-1}), що характеризує частоту зіткнення молекул у такому стані, коли можлива реакція;

E_a – енергія активації, тобто найважливіший кінетичний параметр, що виражає кількість енергії, що повинен поглинути комплекс молекул для розриву зв'язків і утворення нових продуктів;

R – універсальна газова константа;

T – температура в градусах Кельвіна.

На підставі набору стандартних енергій активації вітриніту в рамках цієї теорії А. Бернхем і Дж. Суїнні [4] розробили хіміко-кінетичну модель дозрівання ОР, зв'язавши показник відбиття вітриніту R_o з температурами вуглефікації і часом реакції. Отримані рівняння (EASY%Ro-алгоритм) дозволяють по фактичних даних щодо трендів показника відбиття вітриніту R_o з глибиною свердловин розрахувати еволюційні зміни температурних режимів вуглефікації та, за умов визначення газогенераційних властивостей керогену, визначитися с обсягами термогенної генерації

рідких та газоподібних ВВ.

На жаль, цілком неможливо провести вимірювання газогенераційних властивостей вугілля *in situ*, але цю важливу інформацію можливо отримати в процесі лабораторних експериментів зі штучної вуглефікації вугілля. Отже, за сучасними поглядами на роль часу [5] у процесах вуглефікації, такий відносно слабкий, у порівнянні з температурним чинником, вплив, безумовно, існує, але протягом лімітованого інтервалу (перші одиниці мільйонів років). Поза межами останнього, роль часу за умов стабілізації чи зменшення температур втрачає всілякий сенс з точки зору ефективного впливу на зростання значень показника відбиття вітриніту.

Ряд дослідників, наприклад М. В. Лопатін [6], прийшли до загального теоретичного висновку, що вплив часу на термokatалітичне дозрівання ОР може компенсуватися температурою.

У відповідності з результатами попередніх досліджень [7] для отримання реалістичних результатів щодо дозрівання ОР під час фізичного моделювання процесів вуглефікації за обмежених, у порівнянні з природним, час експерименту треба підвищити температуру реакції. Саме цей підхід щодо штучної вуглефікації вугілля в лабораторних умовах отримав назву методу обмеженого піролізу. В основі методу – різні за тривалістю серії теплових різнотемпературних оброблень в атмосфері інертного газу під великим тиском мікропроб вугілля низького ступеню вуглефікації з визначенням обсягів газо- і пароподібних продуктів, що утворилися під час термального дозрівання ОР, та вимірювання показника відбиття вітриніту на початку та наприкінці експерименту.

Предметом цієї публікації є створення за методом обмеженого піролізу експериментальної моделі обсягів вуглеводневих газів, що утворюються під час вуглефікації в пластах Донецького басейну, та дослідження геохімічних перетворень ОР під час цього процесу.

Для проведення експериментальних досліджень були вибрані два зразки слабкометаморфізованих вугілля марки ДГ з вугілля серпуховського ярусу (пласт c_2^{10} , шх. Південно-Донбаська № 3, $R_0 = 0.73$ %) та московського ярусу (пласт l_1 , шх. Димитрова, $R_0 = 0.62$ %), для яких вже вивчався петрографічний склад й ре-

конструюванні палеоекологічні умови утворення ОР вугілля [8].

В роботах [9,10] доведено, що за експериментальними результатами піролізу *Rock-Eval* щодо визначення водневого індексу (c_2^{10} : HI = 229 – 278 мг ВВ /г $C_{орг}$; l_1 : HI = 224 – 263 мг ВВ /г $C_{орг}$) та температур генерації латентних вуглеводнів

(c_2^{10} : $T_{max} = 430 – 432$ °С ; l_1 : $T_{max} = 438 – 443$ °С), вказані проби ще знаходяться в області нафто-газового вікна, мають залишковий нафтогазогенераційний потенціал, тобто у процесі подальшого термального дозрівання (вуглефікації) спроможні до генерації не тільки сухих вуглеводневих газів, але ще й окремих проявів жирних вуглеводневих газів та навіть обмеженої кількості рідких вуглеводнів.

Експериментальні дослідження виконувались у лабораторії UMR G2R університету А. Пуанкаре I (Франція) з використанням системи замкнутого обмеженого піролізу. Кожний зразок вугілля здрібнили у порошок, з якого підготували по 9 аліквотних мікропроб масою близько 1 г, котрі розмістили в попередньо вакуумованих капсулах із золота довжиною 5 см та діаметром 1 см. Під атмосферним тиском в атмосфері аргону капсули було запечатано та розміщено в автоклавах, де в умовах високого гідростатичного тиску ($P = 70$ МПа) піддано ізотермічному нагріванню (температури експериментів - 330° С , 360° С , 400° С) протягом різного часу (тривалості експериментів - 1 доба, 5 діб, 30 діб). Температури контролювалися за допомогою термопар на контактах з золотими капсулами з точністю ± 1 ° С. По закінченні іспитів в автоклавах кожну капсулу після ретельного очищення розміщували у печі з установленою температурою розігріву 250°С.

Після ізолювання та вакуумування системи капсула протикалася с подальшим надходженням газо- і пароподібних продуктів з капсули до камери *Valco Valve*, з якої після витримки 30 хвилин в умовах замкнутої системи проводилося впорскування аліквотної фракції у обсязі 0,5 мл до газохроматографічної системи, що складалася з двох хроматографів. Кожний з хроматографів мав індивідуальні капілярні стовпчики й детектори. Перший хроматограф *Hewlett-Packard 5890-II* з детектором полум'яної іонізації дозволив визначити обсяги вуглеводнів C_7 - C_{30} . Дру-

гий хроматограф *Agilent 6890* був використаним для визначення обсягів газових вуглеводнів ряду C_1-C_6 . Результати експериментів наведено у табл. 1.

Для отриманих в результаті кожного із іспитів піролізатів (твердої речовини і бітумоподібних продуктів штучно вуглефікованих мікропроб) з використанням мікроскопу *MPV-Combi Leitz* були проведені вимірювання показника відбиття вітриніту R_o .

На рис. 1 наведено результати зміни вуглефікаційних трендів в залежності від початкових умов експериментів в координатах тривалість - температура піролізу, де показники відбиття вітриніту (R_o , %) геометризовані у вигляді ізоліній.

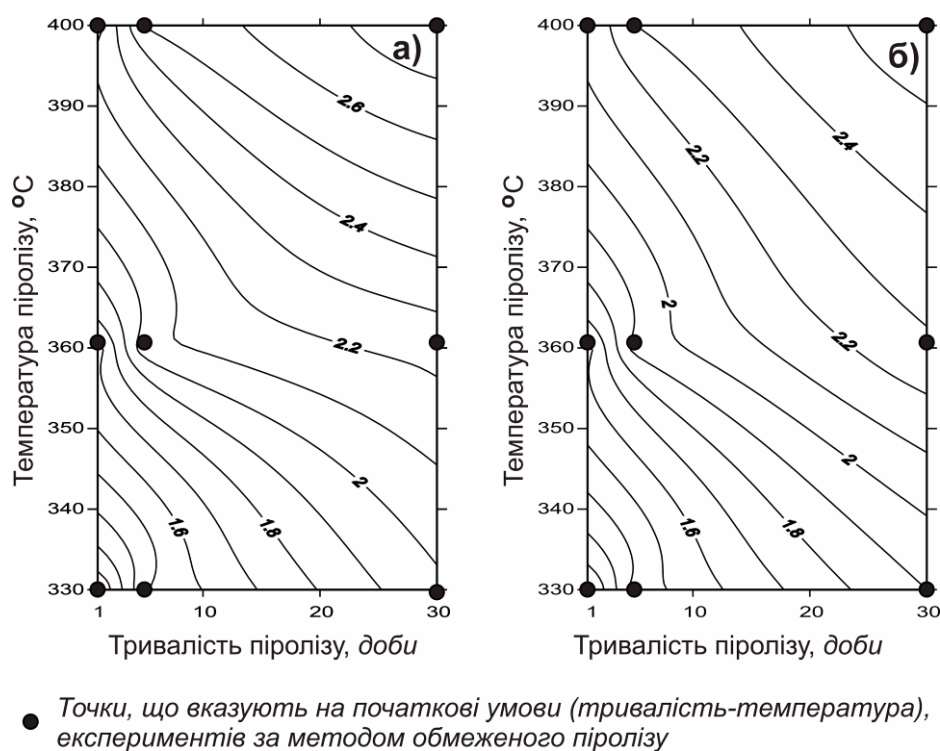


Рис. 1. Вуглефікаційні тренди, що отримано в результаті штучної вуглефікації проб вугіль з пластів: а) c_2^{10} , шх. Південно-Донбаська № 1; б) l_1 , шх. Дмитрова

Таблиця 1

Результати експериментальних досліджень газогенераційних
 властивостей вугіль Донбасу

Тривалість піролізу, доби	1	5	30	1	5	30	1	5	30
Температура, °С	330	330	330	360	360	360	400	400	400
Тиск, МПа	70	70	70	70	70	70	70	70	70
пласт l_1 , шх. ім. Димитрова									
Показник відбиття вітриніту R_o	1,07	1,44	1,9	1,56	1,94	2,28	2,11	2,3	2,57
мг CH_4 / г вугілля	2,47	5,72	29	22,65	44,63	68,06	48,38	9,45	80,74
мг C_2H_6 / г вугілля	0,69	1,18	11,48	12,92	18,88	22,35	10,6	5,81	5,82
мг C_3H_8 / г вугілля	3,03	6,45	12,15	10,47	14,47	10,17	19,02	11,03	0
мг $i-C_4$ / г вугілля	0,85	1,53	3,6	1,88	2,71	2,77	5,32	2,75	0,8
мг C_4 / г вугілля	1,68	3,66	4,81	4,99	5,87	5,32	9,9	3,86	0,63
мг $i-C_5$ / г вугілля	0,62	1,02	1,96	1,95	2,75	2,25	3,17	0,63	0,02
мг C_5 / г вугілля	0,65	1,4	2,39	2,57	3,01	2,32	4,03	0,8	0,01
% CH_4	24,72	27,27	50,91	39,44	48,35	58,05	46,56	72,46	91,73
% C_2H_6	6,95	5,62	4,44	22,49	20,45	19,07	9,22	6,43	6,61
% C_3	30,28	30,79	21,41	18,24	15,67	12,09	21,86	12,22	0
% $i-C_4$	8,48	7,31	4,79	3,28	2,94	2,37	5,25	3,04	0,91
% C_4	16,79	17,47	11,4	8,69	6,36	4,54	10,8	4,27	0,72
% $i-C_5$	6,25	4,86	2,87	3,39	2,98	1,92	2,63	0,69	0,02
% C_5	6,52	6,68	4,17	4,48	3,26	1,98	3,68	0,89	0,01
CH_4 м ³ /т	3,83	8,85	12,26	35,08	69,12	105,4	59,44	101,36	125,04
пласт c_{10}^2 , шх. Південно-Донбаська №1									
Показник відбиття вітриніту R_o	1,09	1,49	1,98	1,65	2,07	2,51	2,16	2,23	2,78
мг CH_4 / г вугілля	2,08	4,38	-	19	37,27	71,43	47,42	60,06	72,26
мг C_2H_6 / г вугілля	0,43	0,82	-	11,26	18,43	23,47	13,33	22,11	1,44
мг C_3H_8 / г вугілля	2,78	5,57	-	10,38	16,59	12,59	21,58	18,28	0,72
мг $i-C_4$ / г вугілля	0,61	1,15	-	1,74	2,85	1,63	9,6	4,07	1,29
мг C_4 / г вугілля	1,63	3,56	-	5,63	8,61	1,16	15,68	8,53	0,93
мг $i-C_5$ / г вугілля	0,37	0,72	-	1,85	2,85	0,27	5,74	3,81	0,04
мг C_5 / г вугілля	0	0	-	3,5	4,92	0,37	11,17	5,73	0,03
% CH_4	26,28	27,04	-	35,61	40,72	48,99	38,08	92,85	89,53
% C_2H_6	5,42	5,07	-	21,11	20,14	18,04	10,71	0,62	6,74
% C_3	35,2	34,36	-	19,46	18,13	14,91	17,33	3,37	0,89
% $i-C_4$	7,68	7,1	-	3,25	3,12	3,32	7,71	0,82	1,6
% C_4	20,65	21,97	-	10,56	9,41	6,96	12,59	1,51	1,16
% $i-C_5$	4,74	4,45	-	3,46	3,12	3,11	4,61	0,35	0,04
% C_5	0,04	0,02	-	6,55	5,38	4,67	8,97	0,48	0,04
CH_4 м ³ /т	3,22	6,78	-	29,43	57,72	93,01	73,44	110,63	111,91

В процесі штучної вуглефікації проби вугіля достигли антрацитової стадії (c_2^{10} : $R_0 = 2,78 \%$; l_1 : $R_0 = 2,57 \%$).

На рис. 2 і рис. 3 показані у вигляді точок та поліноміальних трендів результати досліджень щодо обсягів генерованих під час штучної вуглефікації нормальних алканів (метану CH_4 , етану C_2H_6 , пропану C_3H_8 , бутану C_4H_{10} , пропану C_5H_{12}) та ізопреноїдних алканів $i-C_4$, $i-C_5$.

Слід зазначити, що газові вуглеводні $C_{n>5}$ утворилися в практично незначущих обсягах, тому залишилися поза межами аналізу у цій публікації. Для обох зразків вугілля рідкі вуглеводні (екстракт $C_{n>14}$) практично всі утворилися при температурах $360^\circ C$ в експериментах тривалістю 1 добу ($R_0 = 1,56 - 1,65 \%$) і в подальшій динаміці перетворень ОР при зростанні ступеню вуглефікації піддалися крекінгу та були основним джерелом для генерації газових вуглеводнів ряду C_2-C_5 . Зіставлення максимумів генерації різних газових ВВ вказує на закономірну тенденцію генерації в процесі вуглефікації спочатку більш високовуглецевих сполук ($i-C_4 + i-C_5 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$), а потім - низьковуглецевих сполук C_3H_8 , C_2H_6 , CH_4 . Судячи з побудованих поліноміальних трендів, подальша термічна деградація ($i-C_4 + i-C_5 + C_4H_{10} + C_5H_{12}$) та пропану є додатковим джерелом для утворення відносно стійкого етану.

Починаючи з $R_0 > 2,1-2,2 \%$ відбувається крекінг етану з утворенням додаткових обсягів метану. До тих пір поки генеруються рідкі ВВ ряду $C_{n>14}$, генерація метану - відносно низька. Виходячи з побудованих поліноміальних трендів, різке зростання метаногенерації приходить на середину інтервалу коксівних вугіля ($R_0 > 1,5 \%$) і продовжується до межі переходу пісних вугіля (марка Т) в антрацити (марка А).

Фактичні результати експериментів свідчать, що досліджені пласти генерували метан у обсягах ($112-125 \text{ м}^3 CH_4$ на 1 т вугілля при значеннях $R_0 = 2,78 - 2,57 \%$), котрі значно перевищують сорбційну ємність вугілля. При цьому варто враховувати, що максимум сумарної генерації газових ВВ приходить на інтервал $R_0 = 2,1-2,5 \%$ і в перерахунку на обсяг може сягати $175-195 \text{ м}^3$ на 1 т вугілля.

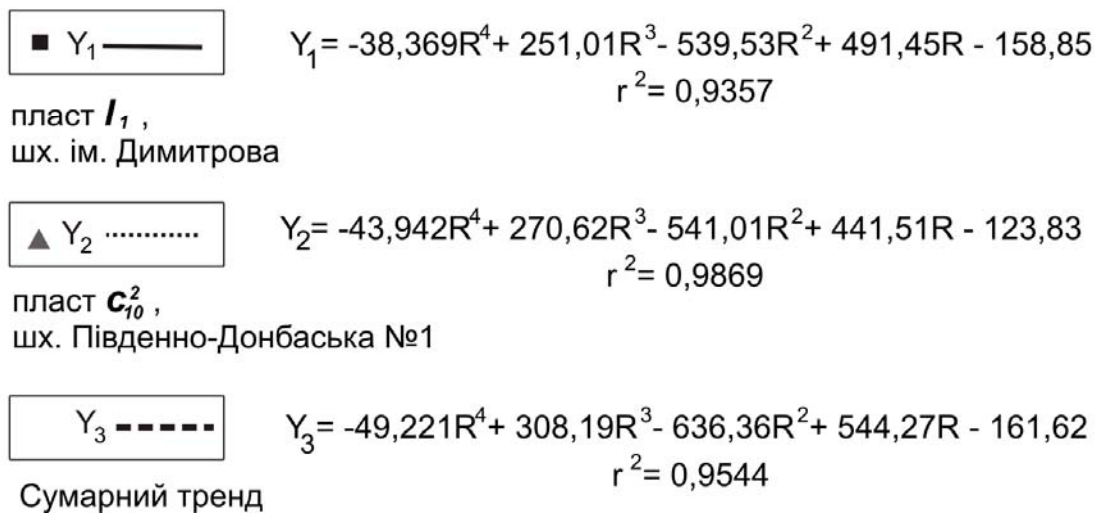
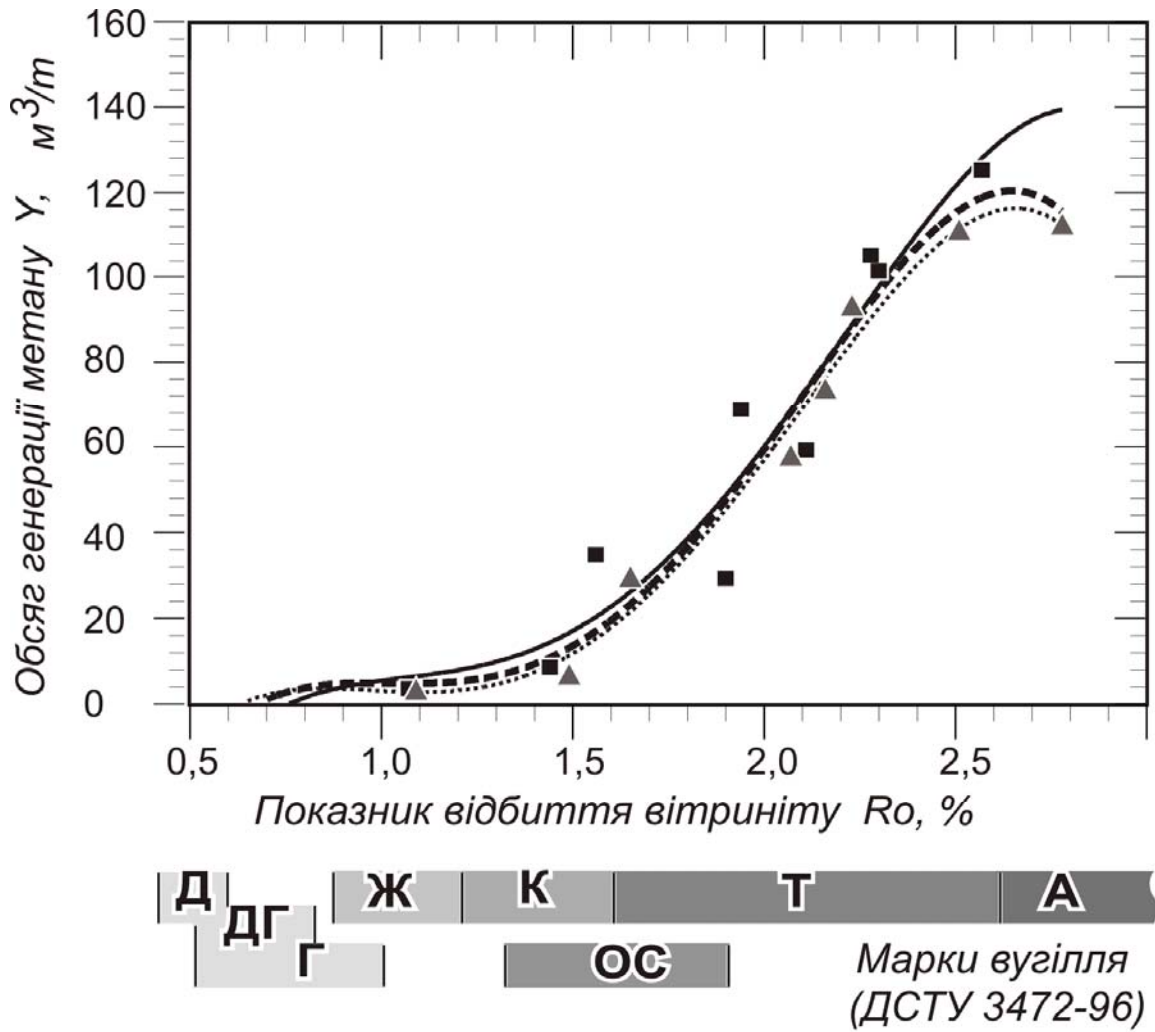


Рис. 2. Обсяги генерації метану, що було отримано для досліджених проб вугілля під час процесу штучної вуглефікації

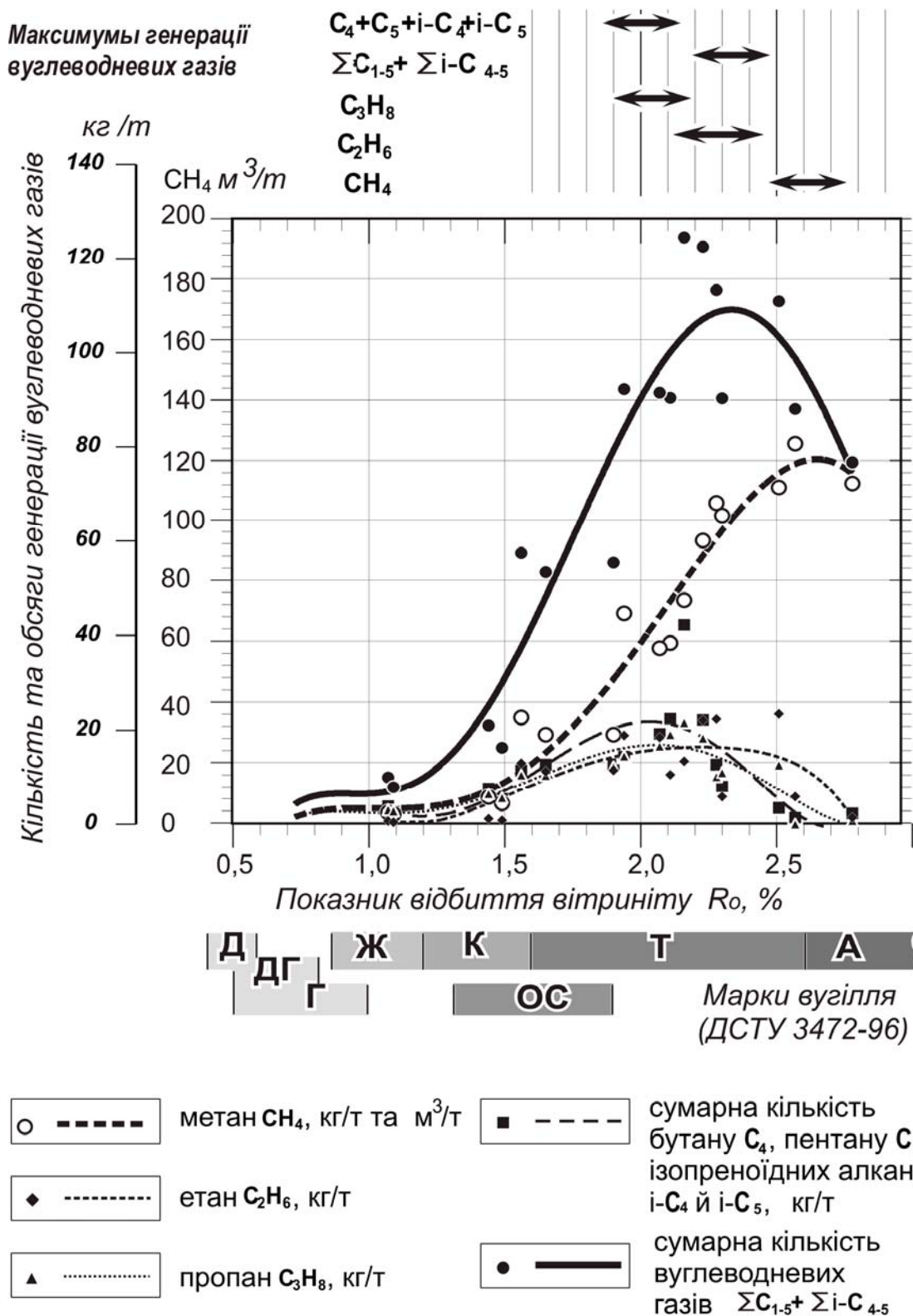


Рис. 3. Кількість та обсяги генерації вуглеводневих газів, що було отримано для досліджених проб вугілля під час процесу штучної вуглефікації

Отримані експериментальні результати щодо еволюційних змін газогенераційних властивостей вугіль Донбасу та обсягів газів, які утворилися під час штучної вуглефікації, були використані вкупі з даними щодо зростання з глибиною H показника відбиття вітриніту R_0 для подальшого моделювання процесів генерації, міграції та локалізації скупчень вуглеводнів у вугленосній товщі Донбасу уздовж 6 геологічних розрізів (лінії $S1...S6$, див. рис. 4).

Додатково при моделюванні використовувалася наступна інформація – дані про потужність і літологічний склад свит по розрізах, а також фізичні параметри (константи теплопровідності і теплоємності для різних літологічних типів порід), дані вимірів температур гірських порід по свердловинах і розрахункові значення сучасних теплових потоків на різних гіпсометричних рівнях [11, 12, 13]. Дані про потужність стратиграфічних підрозділів та їх літології використовувалися для реконструкції термотектонічної історії занурення й тектонічного підйому з урахуванням алгоритму декомпації відкладень. Процедура чисельного моделювання складалася в підборі до емпіричного розподілу точок у координатному полі $\{R_0; H\}$ найкращого математичного наближення у вигляді лінії, геометрія якої залежить від сполучення різних значень теплових потоків і потужності еродованих відкладень.

Для побудови чисельних двохвимірних моделей генерації, міграції та локалізації скупчень вуглеводнів у вугленосній товщі Донбасу використане програмне забезпечення *PetroMod 2D*. Під час моделювання було враховано, що площинне поширення зон різного ступеня вуглефікації і відповідних їм областей постдіагенетичних змін осадової товщі в Донбасі являє собою результат послідовного накладення ряду подій [14]. Серед них - 1) регіональний метаморфізм вугленосних відкладень у зв'язку з їхнім зануренням у доінверсійний період; 2) диференційований підйом (інверсія) території басейну, формування складок і ерозійні процеси, завдяки яким вугленосні відкладення, що колись залягали на глибоких горизонтах, виявилися на денній поверхні; 3) постінверсійна «термальна подія» (250 млн. р.), що проявилася вибірково і викликала прояв додаткового метаморфізму, 4) зміщення

площин ізометаморфізму, переважно зсувного характеру, у зонах розривних порушень.

За результатами проведених досліджень й інтерполяції отриманих для 6 розрізів модельних результатів щодо сучасного розподілу метанових покладів побудовано прогнозну мапу обсягів газових вуглеводнів на глибині –4 км, що наведена на рис. 4.

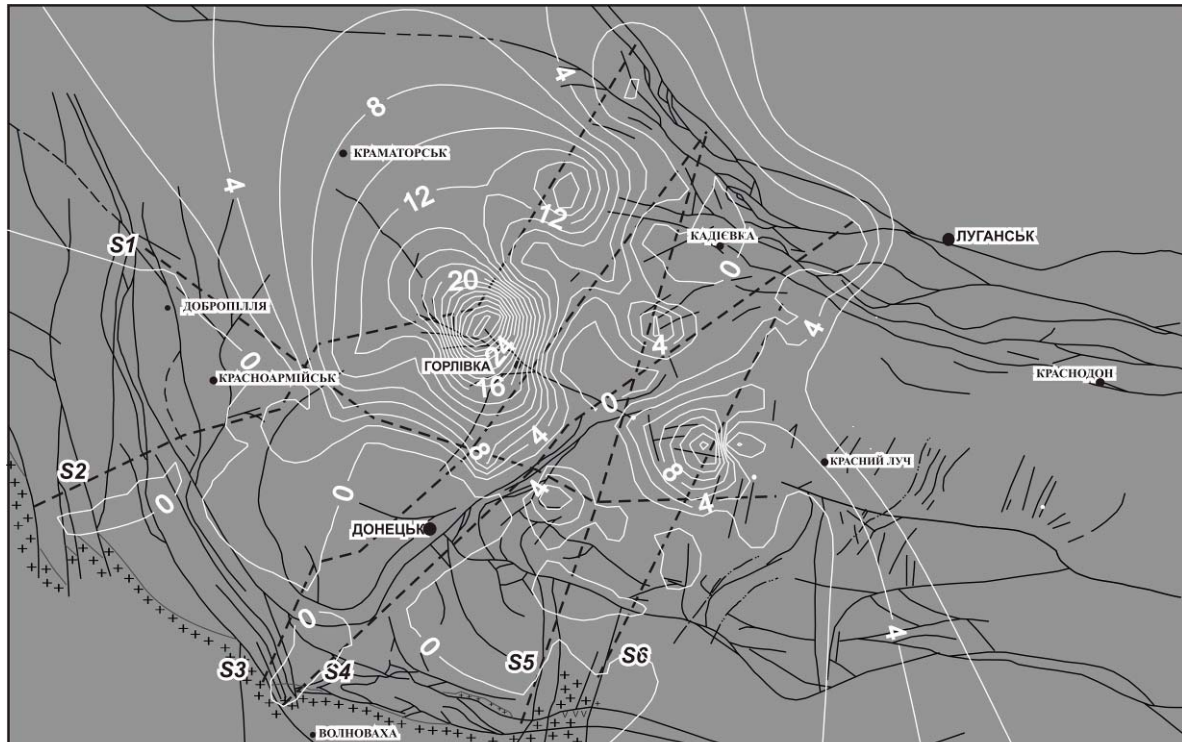


Рис. 3. Прогнозний розподіл газових вуглеводнів у Донецькому басейні на глибині –4 км (обсяг покладів геометризвано у перерахунку на масу в мегатонах)

ПЕРЕЛІК ПОСИЛАНЬ

1. Barker C. E., Scott A. R., Downey R. A. Coal Bed Methane: from Prospect to Production. - Denver, Colorado: AAPG Annual Convention, 2001. -195 p.
2. Лукинов В. В. Геологические и технические условия добычи метана на угольных месторождениях бассейна Блэк Ворриер // Геотехническая механика. - 2000. - Вып. 17. - С. 11-15.
3. Привалов В. А. Метан в угленосной толще Донбасса: геологические аспекты генерации, миграции и условия сохраннос-

- ти // Геологія і геохімія горючих копалин. - 2002. - № 2. - С. 65-83.
4. Burnham A. K., Sweeney J. J. A chemical kinetic model of vitrinite maturation and reflectance // *Geochem. Cosmochem. Acta.* – 1989. – Vol. 53/10. – P. 2649-2657.
 5. Welte D. H., Horsfield B., Baker D. R. *Petroleum and basin evolution* - Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 1997. – 536 p.
 6. Лопатин Н. В. Температура и геологическое время как факторы углефикации // *Изв. АН СССР. Сер. геол.* - 1971. - № 3. - С. 95-106.
 7. Штах Э., Маковски М.Т., Тейхмюллер М., Чандра Д., Тейхмюллер Р. *Петрология углей.* – М.: Мир, 1978. – 556 с.
 8. Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Izart A., Elie M., Kortensky J., Panova E. A., Sotirov A., Zhykalyak M. V. Petrography and geochemistry of Carboniferous coal seams in the Donets Basin (Ukraine): implications for paleoecology // *Int. J. Coal Geol.* – 2003. – Vol. 55. – P. 225-259.
 9. Привалов В. А., Изар А., Саксенхофер Р., Жикаляк Н. В., Панова Е. А. Нефтегазогенерационный потенциал углей Донбасса по результатам термолитической газовой хроматографии // *Геолог України.* – 2003. – № 3-4. – С. 56 - 59.
 10. Привалов В., Саксенхофер Р. Ф., Изар А. Генетическая идентификация метана и геологическая природа выбросоопасности угольных пластов Донбасса // *Наук. праці ДонНТУ: Серія гірн. –геолог.* – 2004. – Вип. 72. – С. 175-184.
 11. Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Zhykalyak M. V., Bueker C., Panova E., Rainer T., Shymanovskyy V. A., Stephenson R. The Donets Basin (Ukraine/Russia): Coalification and thermal history // *Int. J. Coal Geol.* – 2002. – V. 49. – P. 33-55.
 12. Alsaab D., Elie M., Izart A., Sachsenhofer R. F., Privalov V. A. Predicting methane accumulations generated from humic Carboniferous coals in the Donbas fold belt (Ukraine) // *AAPG Bulletin*– 2008. – No. 8. – P. 1029–1053.
 13. Alsaab D., Elie M., Izart A., Sachsenhofer R. F., Privalov V. A., Suarez-Ruiz D., Panova E. A. Distribution of thermogenic methane in Carboniferous coal seams of the Donets Basin (Ukraine):

"applications to exploitation of methane and forecast of mining hazards" //Int. J. Coal Geol. – 2008. – V. 76. – P. 112-132.

14. Привалов В., Саксенгофер Р., Шпігель Л., Панова О., Жикаляк М. Розвиток процесів вуглефікації в Донбасі як послідовність тектонічних і термальних подій // Праці Наукового товариства ім. Шевченка: Геол. Збірник (Львів). – 2007. – Т. XIX. – С. 164-174.