

Т. А. Василенко, *д-р техн. наук, провідний науковий співробітник (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
ta.vasilenko1961@gmail.com, ORCID-0000-0003-4290-1520,

В. Г. Гріньов, *д-р техн. наук, професор, директор (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
grinevv@ukr.net, ORCID-0000-0003-2942-6518,

А. К. Кірілов, *д-р техн. наук, завідувач лабораторії (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
kirillov_ak@ukr.net, ORCID-0000-0002-8727-2441,

О. М. Молчанов, *д-р техн. наук, заступник директора (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
molchanov@nas.gov.ua, ORCID-0000-0002-4644-3646,

О. А. Камчатний, *молодший науковий співробітник (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
ifgp-kaa@i.ua, ORCID-0000-0003-1594-1404,

Є. О. Пронський, *молодший науковий співробітник (Інститут фізики гірничих процесів Національної академії наук України),*
gabieter@li.ru, ORCID-0000-0001-5360-8069

ЗВ'ЯЗОК КОЛЕКТОРСЬКИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ З ОСОБЛИВОСТЯМИ СТРУКТУРИ ВУГІЛЬНОЇ РЕЧОВИНИ

Репрезентовано теоретичні та експериментальні дані вмісту метану різних фазових станів у пористій структурі вугілля Донецького вугільного басейну. Зі зразками, насиченими метаном, змодельовано природні умови стану метану у вугільних пластах, коли система вугілля-газ перебуває в рівновазі. Вимірний методом ядерного магнітного резонансу (ЯМР) широких ліній уміст розчиненого у твердій матриці та адсорбованого на поверхні пор метану не перевищує 20 % у рівноважному стані за тиску 8 МПа. Тільки з розкриттям камери високого тиску після емісії метану з фільтраційних каналів його переважним фазовим станом є сорбований метан.

Ключові слова: *викопне вугілля, метан вугільних пластів, ядерний магнітний резонанс, сорбція, структура вугільної речовини.*

Метан, який супроводжує вуглеподібний масив, є таким самим повноцінним енергетичним ресурсом як нафта, газ і вугілля. За оцінками в працях [3, 12] на Донбасі в межах гірничих відводів шахт міститься 0,43–1,1 трлн м³ метану на глибинах до 1800 м. Зі збільшенням глибини по-

кладів до 3000 м кількість метану може сягати 12,0–25,2 трлн м³ [11]. Велика частина шахтопластів, що розробляють на Донбасі, залягає в метановій зоні [9], при цьому їхня газоносність може сягати 53 м³/т с. б. м. [3].

Відомо, що попередньому вилученню метану з гірничого відводу шахти перед

початком добування вугілля можуть перешкоджати слабка газопроникність і газовіддача масиву, який не розвантажений від гірничого тиску. Збільшення глибини покладів загострює цю проблему. За даними праці [4] збільшення глибини розроблення вугільних пластів на Донбасі з 300–400 до 600–800 м знизило ефективність їхньої попередньої дегазації в 1,5–2,0 рази. Заходи з попередньої дегазації масиву ускладнює різноманітність форм фізико-хімічного зв'язку метану з вугільною речовиною.

Ефективність добування метану з гірничого масиву визначає досконалість методик оцінки його запасів. Для оцінювання ресурсів і можливості утилізації метану, прогнозування небезпечних газодинамічних явищ у шахтах потрібно знати структуру й колекторські властивості вугілля.

Вугільний масив являє собою складну систему, до якої входять два компоненти – вугільний скелет і газ, які взаємодіють між собою за допомогою різних фізико-хімічних типів зв'язків. Характер цих зв'язків визначається структурою вугілля, властивостями газу й термодинамічними умовами, в яких міститься вугільний пласт. Для технологічного рішення відповідних проблем потрібне глибоке вивчення фундаментальних аспектів взаємодії газів з вугільною речовиною. Ці аспекти тісно пов'язані з нано- та мезоструктурою вугільної речовини і відповідно зі способом входження газу в цей твердотільний матеріал. Тобто важливо та актуально знати, яким чином характеристики взаємодії метану з вугіллям позначаються на динаміці його десорбції з вугілля, ураховуючи особливості структури вугільної речовини на всіх рівнях будови (атомної, молекулярної, надмолекулярної) і відповідні цим рівням взаємодії в структурі системи вугілля-газ.

Викопне вугілля має складну розгалужену пористу структуру, яка має пори в широкому розмірному інтервалі – від мікропор в 1 нм і менше до макропор і мікронних тріщин. Великою мірою саме

цей чинник пояснює його високу природну метаноносність. “Газова картина” вугільного пласта досить варіативна і залежить від багатьох природних і техногенних чинників. У праці репрезентовано дані експериментального визначення співвідношення вмісту різних фаз метану у вугіллі залежно від стадії метаморфізму при вивченні зразків, насичених метаном, декількома методами, зокрема методом ЯМР.

Детальний аналіз урахування сорбованої компоненти метану в задачах масопереносу газу в об'ємі складної пористої вугільної речовини представлено в праці [14], де показано, що розчинність CH_4 , окрім тиску газу в порах і температури, визначається енергетичним параметром ψ , що входить у вираз для розчинності [1]. Значення цього параметра істотно залежить від того, де саме розміщуються молекули метану у твердому розчині. Оскільки вугільну речовину в узагальненому вигляді можна представити як сукупність графітоподібних кристалітів, подібних до шаруватих сполук графіту – ароматики й полімерних вуглецевісних ланцюжків – аліфатики, то питання зводиться до з'ясування можливості проникнення метану в міжшаровий простір кристалітів. Нас цікавить, чи може вугілля утворювати з метаном інтеркаляційні з'єднання, за яких між сусідніми ароматичними шарами вугільної структури розміщуватиметься шар молекул метану.

Уміст сорбованої компоненти визначається кількістю молекул, адсорбованих на поверхні тріщин і пор вугільної матриці. При входженні метану у вугілля молекула флюїду може дисоціювати або вбудовуватися у вугільну речовину як ціле. Тобто питання, що розглядається, розпадається на два випадки.

1-й варіант. Оцінимо ймовірність дисоціації молекули метану з подальшим входженням іонів, що утворилися, у вугільну речовину й утворенням нових зв'язків. На дисоціацію метану на CH_3 і H потрібно затратити 90 ккал/моль [10]. За взаємодії CH_3 з вугіллям вини-

кає зв'язок С–С – 60 ккал/моль, водень утворює Ван-дер-Ваальсовий зв'язок – 4 ккал/моль. Разом програш в енергії дорівнює $\Delta E=90-64=26$ (ккал/моль). Відповідно концентрація метану у вугіллі в такому випадку буде пропорційна $c \sim kP \exp(-\Delta E/T) \sim \exp(-40)$ (тобто є надзвичайно малою).

2-й варіант. Молекула метану вбудовується у вугільну речовину як ціле. Взаємодія між метаном і вугільною речовиною в цьому випадку є флуктуаційно-дипольною (Ван-дер-Ваальсовою) і може бути представлена у вигляді слабого притягувального потенціалу [6], обернено пропорційного шостому степеню відстані між атомами (на відстанях $r > r_0$). На досить коротких ($r < r_0$) відстанях вирішальне значення матиме відштовхування між іонними залишками. На цих відстанях відштовхування має бути сильніше, ніж притягання. Зазвичай для розрахунків використовують потенціал Леннарда-Джонса [7], що має вигляд (рис. 1):

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

де ε – глибина потенційної ями, r_0 – значення r , за якого $\phi(r) = 0$.

Параметри ε і r_0 характеризують силу притягання і радіус відштовхування серцевини (приблизно діаметр молекули).

Проведемо оцінювання. Якщо відстань до найближчого сусіда у два рази менше рівноважної відстані, тоді

$$\phi\left(\frac{r_0}{2}\right) = 4\varepsilon \left[(2)^{12} - (2)^6 \right],$$

тобто потенціал різко зростає.

Відстань між площинами ароматичних шарів у кристалах вугільної речовини залежно від стадії метаморфізму змінюється від $\sim 0,39$ до $\sim 0,35$ нм, ефективний діаметр молекули метану становить 0,414 нм, тобто буде дуже сильне відштовхування і ймовірність вбудовування метану між цими шарами надзвичайно мала.

Таким чином, оскільки молекула метану є нейтральною та інертною молекулою, то ймовірність вбудовування її між сусідніми ароматичними шарами мала.

Оцінимо тиск, потрібний для проникнення метану в міжшарові проміжки. Виходимо із закону Генрі $c = v\rho_0$ (v – розчинність метану у вугіллі в рівноважному стані, ρ_0 – щільність метану у вільній фазі) або через тиск, $c = vP/T$ (c, ρ_0 – вимірюються в $1/\text{M}^3$) [7]:

$$v = \frac{1}{\Omega} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{\psi/T}.$$

Тут $\Omega \sim d^3$ – об'єм, який припадає на одне місце, яке може бути зайнято однією молекулою метану, де d – діаметр молекули метану, $d=0,414$ нм, $\hbar = h/2\pi$; $h = 6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с – стала Планка, m – маса молекули твердого розчину, T – температура, яка виражена в одиницях сталої Больцмана $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К,

$T_r = \left(\frac{18}{\pi} \right)^{1/3} \frac{\hbar^2}{I}$ – “обертальна температура”,

яка є енергією обертання молекули, що виражена в одиницях сталої Больцмана, I – момент обертання молекули, $\psi = \varepsilon_{\text{у вугіллі}} - \varepsilon_{\text{у вакуумі}}$ – енергія зв'язку молекули метану з вугільною речовиною.

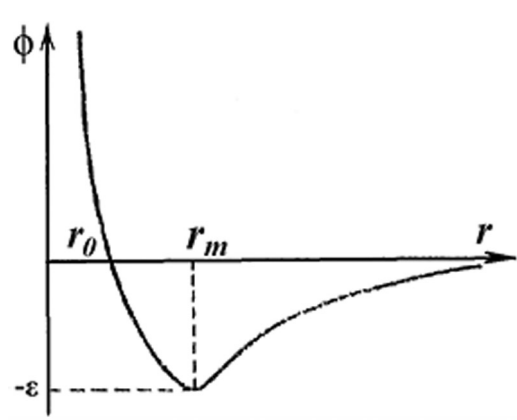


Рис. 1. Залежність потенціалу Леннарда-Джонса від відстані між частинками [10] Точка мінімуму відповідає $r_m = 2^{1/6} r_0$

Тоді

$$c = \frac{P}{\Omega T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{|\psi|/T}$$

або

$$c\Omega = \frac{P}{T} \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{3/2} e^{|\psi|/T},$$

де $c\Omega$ – це питомий уміст метану в міжшарових проміжках.

Нехай $c\Omega = 10^{-2} - 10^{-1}$, що відповідає концентрації метану у вугіллі 1–10 %. Тиск, потрібний для створення такої концентрації, дорівнює

$$P = c\Omega T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} e^{\psi/T}. \quad (2)$$

Характер температурної залежності функції (2) великою мірою визначається знаком ψ : $\psi > 0$ може бути або $\psi < 0$. Схематично залежність тиску від температури для різної за знаком енергії зв'язку наведено на рис. 2.

Для кімнатної температури ($T=300$ К) ця формула має вигляд

$$P = c\Omega P_T e^{\psi/T} = 4,76 \cdot 10^5 c\Omega e^{\psi/T} \text{ МПа}. \quad (3)$$

Тут

$$P_T = T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} = 4,76 \cdot 10^5 \text{ МПа}.$$

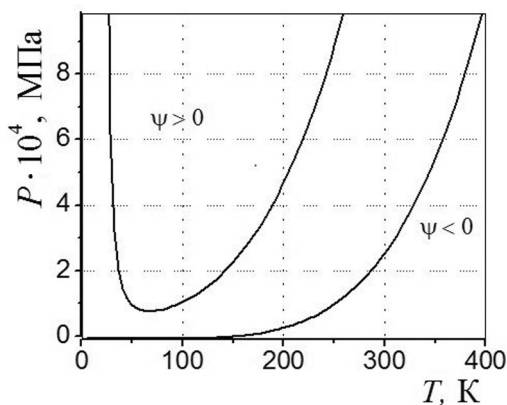


Рис. 2. Залежність тиску від температури для різної за знаком енергії зв'язку

Розглянемо випадок, коли відстань молекули метану до шарів, між які ця молекула має потрапити, досить велика й така, що

$$\phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] = 0,$$

тобто немає ні притягання, ні відштовхування (див. рис. 1). У цьому випадку $r = r_0 = 0,89d = 0,369$ нм, що відповідає відстані між умовними шарами 0,738 нм. Тиск у цьому випадку за умови 10 %-ної концентрації метану між шарами становитиме приблизно $5 \cdot 10^4$ МПа.

У загальному випадку, але в першому наближенні, тиск залежно від відстані буде мати такий вигляд відповідно до потенціалу Леннарда-Джонса:

$$P = c\Omega T \left(\frac{2\pi\hbar^2}{mT} \right)^{-3/2} \left(\frac{T_r}{T} \right)^{-3/2} e^{4\varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r} \right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r} \right)^6 \right] / T}. \quad (4)$$

Нехай $T=300$ К, а $\varepsilon \sim T_{\text{кип. метану}} = 101,6$ К, $c\Omega = 10^{-1}$, тоді

$$P = 4,76 \cdot 10^4 e^{\frac{4}{3} \left[\left(\frac{3,69}{r} \right)^{12} - \left(\frac{3,69}{r} \right)^6 \right]} \text{ МПа}.$$

На рис. 3 схематично показано залежність тиску, потрібного для створення 10 %-ї концентрації метану в міжшаровому просторі, від відстані між шарами за кімнатної температури.

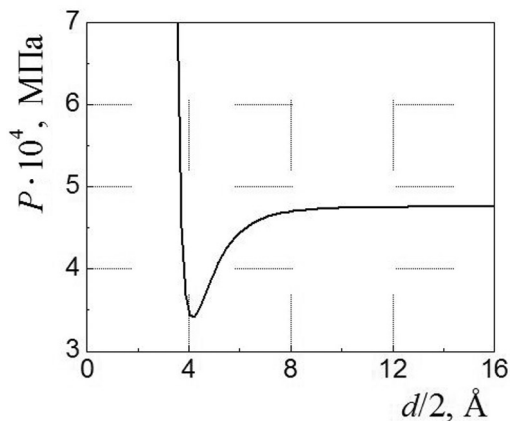


Рис. 3. Залежність тиску, потрібного для створення 10 %-ї концентрації метану в міжшаровому просторі, від відстані між шарами

Проведені розрахунки показують, що тиск, потрібний для створення структур у вугільній матриці, подібних інтеркаляційним, дуже великий, на кілька порядків вище наявного гірничого тиску. В умовах шахт Донбасу таких тисків немає і тому перебування метану в інтеркаляційному стані у викопному вугіллі малоімовірно.

Таким чином, майже весь розчинений у вугільній матриці метан міститься в аліфатичі, а зв'язок метану з вугіллям є поєднанням Ван-дер-Ваальсового, тобто наведеного диполь-дипольного, власне дипольного й водневого зв'язків. Калориметричні вимірювання [8, 15] якісно підтверджують наведені вище оцінки, тому що для ψ отримали значення 8–35 кДж/моль залежно від марки вугілля.

Енергетичний параметр ψ у виразі для розчинності фактично визначає здатність сорбату до подолання молекулою енергетичного бар'єру і її проходження з поверхні в об'єм твердої матриці і залежить від енергій зв'язку розчиненої та адсорбованої молекули. Вважатимемо, що справедлива рівність $\psi = \varepsilon_0 - \varepsilon_f$, де ε_0 – енергія зв'язку сорбованої молекули, ε_f – зміна енергії твердого тіла з додаванням домішки (твердого розчину), яка визначається проникністю молекули через стінку пористої структури. З урахуванням розглянутих вище уявлень розраховано температурні залежності розчинності залежно від значень енергетичних параметрів ψ , ε_0 , ε_f . Деякі варіанти представлено на рис. 4.

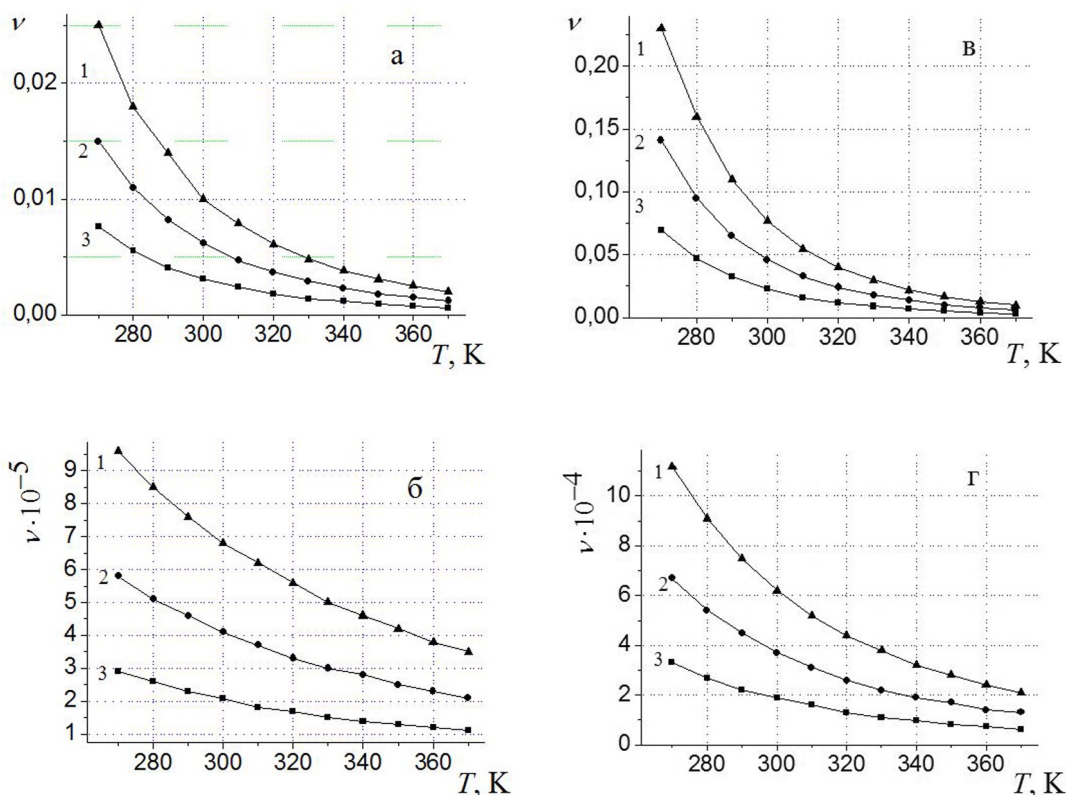


Рис. 4. Розчинність метану залежно від температури за різних значень енергетичних параметрів
 Варіанти: а – $\psi = 13$ кДж/моль, $\varepsilon_f = 25$ кДж/моль; б – $\psi = 0,5$ кДж/моль, $\varepsilon_f = 12,5$ кДж/моль;
 в – $\psi = 6$ кДж/моль, $\varepsilon_f = 18$ кДж/моль; г – $\psi = 18$ кДж/моль, $\varepsilon_f = 30$ кДж/моль.
 На графіках криві відповідають: 1 – $\Omega = 0,3 \cdot 10^{-29}$ м³, 2 – $\Omega = 0,5 \cdot 10^{-29}$ м³, 3 – $\Omega = 10^{-29}$ м³

Розраховані показники розчинності містяться відповідно до наявних уявлень про вміст сорбованого (розчиненого) метану в об'ємі викопного вугілля. Величина розчиненого у вугіллі флюїду (метану, вуглекислого газу) сильно (експоненційно) залежить від температури і стадії метаморфізму вугілля. Чим вище стадія метаморфізму, тим більше енергія зв'язку метану з вугільною матрицею. Тому розчинність метану зростає під час переходу до антрацитів, які мають вище значення енергії зв'язку молекули метану в об'ємі твердої матриці. Але енергія зв'язку молекул, сорбованих в об'ємі матриці вугілля, перевершує за величиною енергію зв'язку адсорбованих на поверхні пор і тріщин молекул. Водночас автори [17] показали, що внесок об'ємного поглинання CH_4 бурим і кам'яним вугіллям ранніх стадій метаморфізму порівняний з адсорбцією на поверхні пор. З вимірювань, проведених при тисках до 0,1 МПа гравіметричним методом, впливає, що об'єм сорбованої компоненти метану може сягати 70 % порівняно з метаном, адсорбованим у мікропорах. Це пов'язано з наявністю розвинутої поверхні відкритих пор, яка в цього вугілля може сягати великих значень.

Для обґрунтування можливості об'ємної сорбції (розчинності) метану в аліфатиці вугільної речовини було проведено серію дослідів для більшого набору зразків вугілля. Досліджено вугілля ранніх стадій метаморфізму (Г, ДГ, Ж) з шахт ДП "Селідіввугілля", а також із шахт Жовтневий рудник, Лідіївка, ім. Є. Т. Абакумова.

Зразки вугілля у вигляді фракцій 2,0–2,5 мм насичували метаном у камері високого тиску (КВТ) упродовж місяця з максимальним тиском 8 МПа. Після скидання тиску у КВТ частину насиченого метаном вугілля досліджували на ЯМР-спектрометрах. Застосовували як імпульсний, так і безперервний (автодин) спектрометри. Одночасно на решті метанонасиченого зразка досліджували процес десорбції метану на вагах-вологомірах ADS-200 в інтервалі температур від 320 до 360 К.

Вимірювання проводили протягом 2–5 годин. Спектри на імпульсному спектрометрі реєстрували з інтервалом 5–10 хв. з почерговим записуванням часу спіні-спінової (T_2) і спіні-граткової (T_1) релаксації. На автодинному спектрометрі записування резонансної лінії поглинання ядер водню ^1H виконували з модуляціями 0,1 і 0,4 Гс. Під час опрацювання спектрів визначали параметр ширини широкої лінії ΔB_c , що характеризує вугільну речовину і значення ширини вузької лінії флюїду ΔB_m . Отримані залежності від часу $T_1(t)$, $T_2(t)$, $\Delta B_m(t)$ і амплітуд спектрів використовували для обчислення ефективних коефіцієнтів десорбції D_{eff} . Енергію активації E_a отримали з тангенсу нахилу графіка арреніусової залежності D_{eff} від зворотної температури $1/T$ за всіма наявними вимірами для цього зразка вугілля, до яких входять термогравіметричні та ЯМР дані. Значення D_{eff} для однієї температури 313 К при відомій арреніусовій залежності отримано з експерименту для кожного зразка вугілля: $D = D_0 \exp(-E_a/RT)$, де $R = 8,31$ Дж/(моль·К) – універсальна газова стала. У результаті вдалося отримати залежність $D_{eff}(E_a)$, показану на рис. 5: $\lg(D_{eff}) = -0,0115E_a - 9,40$, $D_0 = 3,9 \cdot 10^{-10}$ м²/с. Коефіцієнт детермінації $R^2 = 0,953$.

З вигляду залежності, побудованої в напівлогарифмічних координатах, впливає, що її можна апроксимувати експонентою у вигляді арреніусової залежності за фіксованої температури. Це підтверджує справедливості опису процесу десорбції метану з пористої структури вугілля термоактивованим процесом, контрольованим твердоїною дифузиею. Найменші значення енергії активації отримано для вугілля марки Г. Це означає, що у вугіллі раннього ступеня метаморфізму розчинність метану мала, оскільки для здійснення процесу вбудовування молекули метану у тверду матрицю вугільної речовини потрібна енергія зв'язку на рівні 40 кДж/моль, що відзначено вище.

Таким чином, наші дані засвідчують наявність у складі метано-вугільного середовища розчиненої компоненти метану,

що має енергію активації, і, отже, енергію зв'язку з вугільною речовиною на рівні 60 кДж/моль.

Для моделювання реальних умов метанонасичення вугільних пластів виконали експерименти у КВТ з вимірювання відносного вмісту компонент CH_4 у вугільних зразках, які розміщували й насичували метаном безпосередньо в приймальному контурі імпульсного ЯМР-спектрометра [2, 13].

Для визначення часу спін-спінової релаксації T_2 і коефіцієнта самодифузії D застосовували метод Хана. Час спін-граткової релаксації T_1 визначали за допомогою методики “прогресивного насичення” [5]. При кожному значенні тиску проводили 4–5 записів. Відносна похибка для обчислених середніх значень вимірюваних величин становила 3–10 % залежно від стабільності параметрів ЯМР-спектрометра.

Попередньо було отримано дані для вільного метану за таких самих тисків без розміщення вугільного зразка у КВТ. Експеримент побудовано так, що майже весь вільний об'єм КВТ, за винятком простору, що займав резонансний контур, заповнено фторопластом. Це дає змогу звести до мінімуму внесок від молекул метану, що оточують контур спектрометра, у сумарний сигнал ЯМР ^1H і вважати (за умови повного заповнення зразком резонансного контуру), що весь вільний метан належить системі вугілля-метан, яка досліджується. Перед початком експерименту (до заповнення метаном) КВТ вакуумували, щоб вилучити вплив кисню повітря на часи релаксації [16]. Залежності амплітуди сигналу спін-ехо від часу затримки й сигналу релаксації намагніченості для розрахування T_1 апроксимували у вигляді двох складників, що дає змогу розділити метан, сорбований на поверхні пор і в об'ємі вугільної речовини, а також вільний, що міститься в об'ємі пор і міжгранульному просторі вугілля у КВТ.

На різних стадіях зниження тиску у КВТ внесок сорбованого й вільного метану буде різним, проте між ними має до-

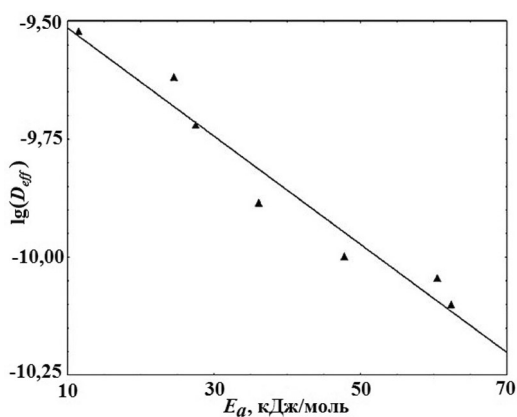


Рис. 5. Залежність D_{eff} від енергії активації для досліджуваного вугілля

тримуватися пропорційність, яка за малих тисків виражається через рівняння Генрі. За вищого тиску виникає потреба користуватися рівнянням Ленгмюра.

Амплітуди сигналу спін-ехо пропорційні кількості резонуючих спінів ^1H . Тому можна прийняти, що їх відношення I_b/I_a характеризує відносну зміну вільного (b – bulk) та адсорбованого (a – adsorbed) метану. Дійсно, час спін-спінової релаксації для аліфатики вугільної речовини $T_{2c} \approx 40$ мкс і внесок вугільної компоненти в сумарний сигнал може проявлятися тільки для малих значень часу. Відношення I_b/I_a має лінійну залежність від тиску (рис. 6),

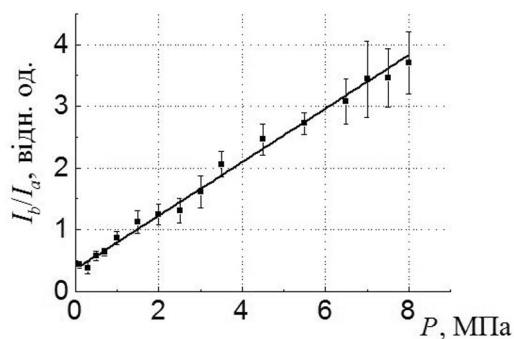


Рис. 6. Відношення амплітуд сигналу спін-ехо для вільного й сорбованого метану в об'ємі резонансного контуру спектрометра спін-ехо

апроксимується виразом $I_b/I_a=0,40+0,417 \cdot P$ і фактично визначає співвідношення кількості молекул CH_4 , які перебувають у кожному зі станів.

У результаті експериментальних досліджень системи вугілля-метан в умовах високих газових тисків визначено, що відношення вмісту сорбований/вільний метан в антрациті не перевищує 0,4 і має мінімальні значення, які не перевищують 0,2 за найбільших (8 МПа) тисків, досягнутих у цьому експерименті. Це означає, що зі збільшенням тиску кількість молекул метану в об'ємі великих пор істотно переважає кількість молекул метану, локалізованих на поверхні мікропор і в об'ємі його твердої матриці. Така сама ситуація спостерігається у вугільних пластах з їхнім природним заляганням на великих глибинах.

Зі зниженням тиску у КВТ до атмосферного зареєстровані методом ЯМР динамічні характеристики молекул метану в основному визначають зв'язаною компонентою, оскільки вміст вільного метану в поровому просторі вугілля знижується до $(0,1-2,0) \cdot 10^{-4}$. Аналогічно після розкриття пласта й виходу метану з відкритих пор і тріщин – “швидкого” метану – під час його фільтрації переважною компонентою газу в об'ємі пор і тріщин стає метан, розчинений в аліфатичній вугільній речовині, локалізований у закритих порах та адсорбований на поверхні порового простору.

Таким чином, незважаючи на високу газоносність (до $53 \text{ м}^3/\text{т с. б. м.}$), велика частка метану може бути заблокована у вугільній матриці. Для підвищення ефективності заходів з попередньої дегазації масиву потрібно проводити додаткові дії на вугільний пласт для утворення нової розгалуженої системи фільтраційних каналів під час розкриття закритих пор, що також сприятиме підвищенню газопроницності та газовіддачі масиву.

ЛІТЕРАТУРА

1. **Алексеев А. Д.** Теория абсорбции газа пористыми веществами/А. Д. Алексеев, В. В. Синолицкий//Физика и техника высоких давлений. – 1982. – Т. 12. – С. 103–106.

2. **Алексеев А. Д.** Содержание свободного и сорбированного метана в структуре антрацита при различных давлениях/А. Д. Алексеев, Т. А. Василенко, А. К. Кириллов, А. Н. Молчанов, Г. А. Троицкий, А. В. Вишняков, Т. В. Пичка//Физика и техника высоких давлений. – 2011. – Т. 21. – № 3. – С. 126–133.

3. **Анциферов А. В.** Газоносность угольных месторождений Донбасса/А. В. Анциферов, М. Г. Тиркель, М. Т. Хохлов, В. А. Привалов, А. А. Голубев, А. А. Майборода, В. А. Анциферов. – К.: Наукова думка, 2004. – 232 с.

4. **Анциферов А. В.** Газоносность и ресурсы метана угольных бассейнов Украины: монография: в 3 т. Т. 2. Углегазовые и газовые месторождения Северо-Восточного Донбасса, окраин Большого Донбасса, Днепровско-Донецкой впадины и Львовско-Вольнского бассейна/А. В. Анциферов, А. А. Голубев, В. А. Канин, М. Г. Тиркель, Г. З. Задара, В. И. Узинюк, В. А. Анциферов, В. Г. Суярко. – Донецк: Вебер, 2010. – 473 с.

5. **Вашман А. А.** Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия/А. А. Вашман, И. С. Пронин. – Москва: Энергоатомиздат, 1986. – 232 с.

6. **Грег С.** Адсорбция, удельная поверхность, пористость/С. Грег, К. Синг. – М.: Мир, 1984. – 310 с.

7. **Каплан И. Г.** Введение в теорию межмолекулярных взаимодействий/И. Г. Каплан//Главная редакция физико-математической литературы. – М.: Наука, 1982. – 312 с.

8. **Ковалева И. Б.** Энергия связи метана с углем в угольных пластах: Автореф. дис. ... канд. техн. наук/ИПКОН АН СССР. – Москва, 1979. – 16 с.

9. **Кравцов А. И.** Миграция газов и газовазональность/А. И. Кравцов, Г. Д. Лидин//Газоносность угольных бассейнов и месторождений СССР. – М.: Недра, 1980. – С. 56–73.

10. **Кэй Дж.** Справочник физика-экспериментатора/Дж. Кэй, Т. Лэби; Пер. с англ. Е. Е. Фридмана; Под ред. Д. А. Франка-Каменецкого. – М.: Изд-во иностр. лит., 1949. – 298 с.

11. **Лизун С. О.** Закономерности распределения метана в каменноугольных бассейнах Украины и перспективы его добычи и

использования/С. О. Лизун, О. Е. Иванцов, И. В. Дузок и др.//Геотехнология и геохимия горючих ископаемых. – 2001. – № 2. – С. 122–127.

12. *Маршал Дж.* Возможности добычи и утилизации шахтного метана в трех угольных бассейнах России и Украины/Дж. Маршал, К. Пилгер, К. Дж. Байблер/Препринт Метанового центра//Метан угольных шахт: прогноз, управление, использование. – 1995. – № 3. – С. 9–17.

13. *Молчанов А. Н.* Усовершенствованный комплекс оборудования для исследования сорбционных свойств ископаемых углей/А. Н. Молчанов//Физико-технические проблемы горного производства: сб. научн. тр. – Вып. 14. – Физико-технические основы оценки состояния угленородного массива/Под общ. ред. А. Д. Алексева. – Донецк: Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2011 – С. 42–53.

14. *Фельдман Э. П.* Физическая кинетика системы угольный пласт – метан: массоперенос, предвыбросные явления/Э. П. Фельдман, Т. А. Василенко, Н. А. Калугина//Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2014. – № 3. – С. 46–65.

15. *Эттингер И. Л.* Напряжение набухания и свободная энергия в системе газ – уголь/И. Л. Эттингер, И. Б. Ковалева//ДАН СССР. – 1979. – Т. 244, № 3. – С. 659–663.

16. *Jonson Jr C. S.* Nuclear Relaxation in Gases: Mixtures of Methane and Oxygen/С. S. Johnson Jr, J. S. Waugh//J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35, № 6. – P. 2020–2024.

17. *Weishauptova Z.* Bond forms of methane in porous system of coal III/Z. Weishauptova, J. Medek, L. Kovach//Fuel. – 2004. – Vol. 83, № 13. – P. 1759–1764.

REFERENCES

1. *Alexeev A. D., Sinolickij V. V.* Theory of Gas Absorption by Porous Materials//High Pressure Physics and Technics. – 1982. – Vol. 12. – P. 103–106. (In Russian).

2. *Alexeev A. D., Vasilenko T. A., Kirillov A. K., Molchanov A. N., Troickij G. A., Vishnjakov A. V., Pichka T. V.* The content of free and sorbed methane in the structure of anthracite at various pressures//High Pressure Physics and Technics. – 2011. – Vol. 21, No 3. – P. 126–133. (In Russian).

3. *Anciferov A. V., Tirkel M. G., Hohlov M. T., Privalov V. A., Golubev A. A., Majboroda A. A., Anciferov V. A.* Gas content of coal deposits in Donbass. – Kyiv: Naukova dumka, 2004. – 232 p. (In Russian).

4. *Anciferov A. V., Golubev A. A., Kanin V. A., Tirkel M. G., Zadara G. Z., Uzijuk V. I., Anciferov V. A., Sujarko V. G.* Gas content and resources of coal basin methane in Ukraine: monograph: in 3 volumes. Vol. 2. Coal and gas deposits of the North-Eastern Donbass, the margins of the Great Donbass, the Dnieper-Donets Basin and the Lviv-Volyn Basin. – Doneck: Weber, 2010. – 473 p. (In Russian).

5. *Vashman A. A., Pronin I. S.* Nuclear magnetic relaxation spectroscopy. – Moskva: Energoatomizdat, 1986. – 232 p. (In Russian).

6. *Gregg S. J., Sing K. S. W.* Adsorption, surface area and porosity/Trans. with English. 2nd ed. – Moskva: Mir, 1984. – 310 p. (In Russian).

7. *Kaplan I. G.* Introduction to the theory of intermolecular interactions//The main publishing of physical and mathematical literature. – Moskva: Nauka, 1982. – 312 p. (In Russian).

8. *Kovaleva I. B.* The energy of the connection between methane and coal in coal seams: Author's abstract. dis. ... cand. tech. sciences/IPKON AN USSR. – Moskva, 1979. – 16 p. (In Russian).

9. *Kravcov A. I., Lidin G. D.* Migration of gases and gas zonation//Gas content of coal basins and USSR deposits. – Moskva: Nedra, 1980. – P. 56–73. (In Russian).

10. *Kaye G. W., Laby T. H.* Handbook of the experimental physicist; Trans. E. E. Fridman; Ed. D. A. Frank-Kameneckij. – Moskva: Izd-vo inostr. lit., 1949. – 298 p. (In Russian).

11. *Lizun S. O., Ivanciv O. E., Duzok I. V.* et al. Regularities of methane distribution in the coal basins of Ukraine and prospects for its extraction and use//Geotechnology and geochemistry of combustible minerals. – 2001. – No 2. – P. 122–127. (In Russian).

12. *Marshal G., Pilger K., Baybler K. G.* Opportunities for mining and utilization of coalmine methane in three coal basins of Russia and Ukraine/Metane Center Preprint//Coal Mine Methane: forecast, management, use. – 1995. – No 3. – P. 9–17. (In Russian).

13. *Molchanov A. N.* An improved complex of equipment for studying the sorption properties of fossil coals//Physico-technical problems of mining: coll. scientific. tr. – Iss. 14. – Physical and technical basis for assessing the state of the coal-bearing massif/Under the general. ed. A. D. Alexeev. – Doneck: Institute for Physics of Mining Processes NAS of Ukraine, 2011. – P. 42–53. (In Russian).

14. *Feldman Je. P., Vasilenko T. A., Kalugina N. A.* Physical kinetics of the coal bed – methane system: mass transfer, pre-emergence phenomena//Journal of Mining Science. – 2014. – No 3. – P. 46–65. (In Russian).

15. *Ettinger I. L., Kovaleva I. B.* The swelling stress and free energy in the gas-coal system//DAN SSSR. – 1979. – Vol. 244, No 3. – P. 659–663. (In Russian).

16. *Johnson C. S. Jr, Waugh J. S.* Nuclear Relaxation in Gases: Mixtures of Methane and Oxygen//J. Chem. Phys. – 1961. – Vol. 35, No 6. – P. 2020–2024.

17. *Weishauptova Z., Medek J., Kovach L.* Bond forms of methane in porous system of coal II//Fuel. – 2004. – Vol. 83, No 13. – P. 1759–1764.

Рукопис отримано 20.09.2017.

Т. А. Василенко, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, ta.vasilenko1961@gmail.com, ORCID-0000-0003-4290-1520,

В. Г. Гринёв, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, grinevv@ukr.net, ORCID-0000-0003-2942-6518,

А. К. Кириллов, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, kirillov_ak@ukr.net, ORCID-0000-0002-8727-2441,

А. Н. Молчанов, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, molchanov@nas.gov.ua, ORCID-0000-0002-4644-3646,

А. А. Камчатный, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, ifgp-kaa@i.ua, ORCID-0000-0003-1594-1404,

Е. А. Пронский, *Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины*, gabieter@li.ru, ORCID-0000-0001-5360-8069

СВЯЗЬ КОЛЛЕКТОРСКИХ СВОЙСТВ ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ С ОСОБЕННОСТЯМИ СТРУКТУРЫ УГОЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА

Представлены теоретические и экспериментальные данные содержания метана различных фазовых состояний в пористой структуре угля Донецкого угольного бассейна. При насыщении метаном образцов моделировали естественные условия состояния метана в угольных пластах, когда система уголь-газ находится в равновесии. Измеренное методом ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий содержание растворенного в твердой матрице и адсорбированного на поверхности пор метана не превышает 20 % в равновесном состоянии при давлении 8 МПа. Только при вскрытии камеры высокого давления после эмиссии метана из фильтрационных каналов его преимущественным фазовым состоянием является сорбированный метан.

Ключевые слова: *ископаемый уголь, метан угольных пластов, ядерный магнитный резонанс, сорбция, структура угольного вещества.*

T. A. Vasilenko, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, ta.vasilenko1961@gmail.com, ORCID-0000-0003-4290-1520,

V. G. Grinyov, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, grinevv@ukr.net, ORCID-0000-0003-2942-6518,

A. K. Kirilov, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, kirillov_ak@ukr.net, ORCID-0000-0002-8727-2441,

O. M. Molchanov, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, molchanov@nas.gov.ua, ORCID-0000-0002-4644-3646,

O. A. Kamchatniy, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, ifgp-kaa@i.ua, ORCID-0000-0003-1594-1404,

Ye. O. Pronskiy, *Institute for Physics of Mining Processes of the National Academy of Sciences of Ukraine*, gabieter@li.ru, ORCID-0000-0001-5360-8069

RELATIONSHIP OF COLLECTING PROPERTIES OF FOSSIL COAL WITH THE FEATURES OF THE STRUCTURE OF COAL MATTER

Analysis of the coal structure peculiarities influence on fossil coal collector properties is carried out. Methane saturated samples studied by several methods, including the method of nuclear magnetic resonance (NMR). Experimental data of determination ratio of methane different phases content in coal depending on the stage of metamorphism are shown.

Was investigated whether coal can form intercalation compounds with methane, at which methane molecules layer located between adjacent coal structures aromatic layers. Calculations show that pressure, which is necessary to create structures in coal matrix, similar to intercalation, is very large, several orders of magnitude higher than existing rock pressure. In Donbass mines conditions there aren't such pressures so finding methane in intercalation state in fossil coal is unlikely. Was concluded that almost all methane dissolved in coal matrix is in aliphatic, and connection between methane and coal is a combination of van der Waals, that is induced dipole-dipole, dipole and hydrogen bonds.

In experiments with saturated methane coal samples shown that the lowest values of methane departure activation energy are characteristic for grade G coal. It means that in metamorphism early stage coal the methane solubility is small, because for process of embedding the methane molecule in coal solid matrix is necessary activation energy at 40 kJ/mol level.

To simulate real conditions of methane saturation in coal seams, experiments were conducted in a high-pressure gas chamber connected to NMR spectrometer by measuring phase states relative CH₄ components content in coal samples. Coal samples were placed and saturated with methane directly in receiving circuit of pulsed NMR spectrometer.

As a result of experimental studies of the coal-methane system under high gas pressures conditions has been established that the ratio of sorbed/free methane in anthracite doesn't exceed 0,4 and assumes minimum values not exceeding 0,2 at high pressures (8 MPa) reached in experiment. It means that with increasing pressure amount of methane molecules in large pores bulk significantly exceeds the number of methane molecules localized on the micropores surface and in the solid matrix volume. Same situation realized in coal seams at their natural occurrence on great depths. Despite the high gas content, most of methane can be blocked in coal matrix. To increase the effectiveness of measures for preliminary array degassing is necessary to conduct additional actions on coal seam to create new branched filtration channel system to open closed pores, this will lead to increase of gas permeability and gas flow from massif.

Keywords: *fossil coal, coalbed methane, nuclear magnetic resonance, sorption, structure of coal matter.*