

## ОЦЕНКА СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ИСКОПАЕМЫХ УГЛЕЙ ПО ДАННЫМ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

*А.Н. Молчанов, Т.А. Василенко, Г.А. Троицкий, А.А. Камчатный, Е.А. Пронский,  
Институт физики горных процессов Национальной академии наук Украины, Украина*

Показаны преимущества использования спектроскопических методов исследования структуры и сорбционных свойств углей, что дает возможность упростить, ускорить и повысить точность получаемой информации. Рассмотрено влияние степени нарушенности ископаемых углей на их коллекторские свойства. Показано, что в ненарушенных образцах сохраняется большое количество закрытых пор, что существенно увеличивает время выхода метана из угля при десорбции.

Сорбционные свойства угля зависят от структуры, условий формирования угольного вещества и различных факторов, влияющих на угольный пласт в целом. Известно разнообразие макромолекулярной структуры ископаемых углей [1] в ряду метаморфизма. Это естественным образом определяет разнообразие физических и химических свойств углей. Вместе с тем, даже для углей, близких по значению выхода летучих и относящихся к одной марке [2], отмечаются большие различия пористо-трещиноватой структуры, сорбционных свойств и способности удерживать в своём составе различные газы, в том числе метан [3, 4]. Такие же отличия однотипных углей отмечены при исследовании их химико-технологических свойств [5], что привело к созданию для них различных структурных моделей угольного вещества. По всей видимости, эти различия наряду с горногеологическими условиями определяют различия свойств угольных пластов, слагаемых углями одной марки.

Проще всего было бы предположить, что отмеченная изменчивость свойств углей определяется условиями формирования различных месторождений, что могло бы быть вызвано различным составом органических отложений и различным набором минеральных примесей. В таком случае формирование алифатической структуры угля конкретного вида, определяющей его свойства, и отличающей его от сходных углей других месторождений, было бы логически легко объяснимо. Однако на практике даже для однотипных углей, залегающих в территориально близких пластах одного угольного бассейна, для которых условия формирования были одинаковыми, наблюдается значительный разброс свойств [6].

Прогноз метановыделения в очистной забой при отработке пласта или из отбитого угля при его транспортировке и хранении требует знания структурных особенностей и коллекторских свойств добываемого угля. Повышение оперативности и точности такого прогноза с учетом специфических особенностей угольного вещества остается на данный момент актуальной задачей.

Целью данного исследования было определение для близких по типу углей качественных отличий в сорбционных свойствах, вызванных как геологическими, так и техногенными факторами. Для достижения этой цели использовались методы ЯМР- и масс-спектроскопии. Описание этих методов и преимущества, которые они дают при исследовании угля, изложены в [7, 8].

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР) – один из самых информативных методов исследования молекул. ЯМР – резонансное поглощение или излучение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином во внешнем магнитном поле, на частоте  $\nu$  (называемой частотой ЯМР), обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Метод ЯМР активно используется при исследовании ископаемых углей [7]. Метод ЯМР дает возможность исследовать флюид в различных фазовых состояниях и получать информацию о подвижности сорбированных молекул в структуре твердотельной матрицы угля. Возможность изучения пористых материалов методом ЯМР основывается на том факте, что времена релаксации (ширина линии ЯМР) спинов протонов или других ядер

жидкости или газов, имеющих магнитные моменты, зависят от размеров пор и степени их заполнения.

Масс-спектрометрия является мощным инструментом исследования органических соединений. Масс-спектрометрия – это физический метод установления строения соединений. Суть метода заключается в переводе вещества в ионизированное состояние, разделении образующихся ионов по величинам отношения массы к заряду ( $m/z$ ) и регистрации ионов каждого вида [8].

Анализируя элементный состав углей [1], можно заключить, что основными компонентами углей являются атомы углерода, водорода и кислорода. Важнейшей особенностью соединений углерода является способность к образованию прочных связей атомов друг с другом. В процессе метаморфизма протекают реакции, приводящие к удалению кислорода и водорода из угля с образованием молекул типа CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, которые входят в состав угольных газов. Кроме того, там содержатся углеводороды, а также водород, сернистый газ, инертные газы.

В органической массе угля низкой стадии метаморфизма содержится много полярных групп, и угольное вещество имеет разветвленную систему крупных пор, с чем связана его высокая способность к адсорбции влаги. С ростом метаморфизма содержание полярных групп уменьшается, снижается доля крупных пор, преобладает система микропор, которые играют основную роль при взаимодействии угля с газами и жидкостями.

Для исследования были отобраны образцы угля низкой стадии метаморфизма с нулевой метаноносностью  $Q$ , (Табл. 1). Значения сорбционной поверхности угольных образцов  $S$ , приведены по данным [6]. Дополнительным отличием этих углей была различная степень их нарушенности: уголь шахты «Украина» был – менее нарушенным, чем уголь шахты «Кураховская».

Таблица 1

Исходные параметры исследованных углей

Шахта, пласт	Характеристики угля							
	выход летчих, %	зольность, %	сера, %	влага, %	марка угля	глубина, м	$Q$ , м <sup>3</sup> /т	$S$ , м <sup>2</sup> /г
ГП «Селидовуголь» шахта «Украина», пласт $k_8$	45,2	11,1	4,1	5,0	ДГ	570	0	3,723
ГП «Селидовуголь» шахта «Кураховская», пласт $k_8$	44,4	13,5	3,45	12,5	ДГ	370	0	4,831

Исследования состава угольного вещества выполнялось на масс-спектрметре МС-7201М методом вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС) аналогично [9]. Блок-схема экспериментальной установки изображена на рисунке 1.

Выбор параметров ионного пучка (энергия, плотность тока, тип ионов) проводился так, чтобы обеспечить необходимую чувствительность анализа без внесения заметных искажений в изучаемый процесс. Чтобы произвести послойный анализ исследуемого вещества, образец устанавливали в камере масс-спектрометра и подвергали непрерывному распылению ионами, затем оставляли на сутки в вакууме, после чего продолжили изучение изменений состава образца. Для обеспечения чистоты эксперимента давление в камере образца доводили до  $10^{-3}$  Па.

Принцип действия масс-спектрометра основан на явлении вторичной ионной эмиссии. Первичный пучок ионов, инжектируемый ионным источником, бомбардирует анализируемый образец, при этом из приповерхностных слоев образца выбиваются вторичные ионы. Эти ионы собираются эмиссионным объективом, кроссовер которого находится в плоскости входной

апертуры монополя, выполняющего функцию фильтра масс. Выделенная в процессе анализа из интегрального ионного пучка парциальная ионная компонента сепарируется по энергиям и трансформируется в ионно-электронном преобразователе в электронный пучок, который направляется на первый динод ВЭУ. Усиленный электронный ток поступает в УПТ, в котором он преобразуется в напряжение.

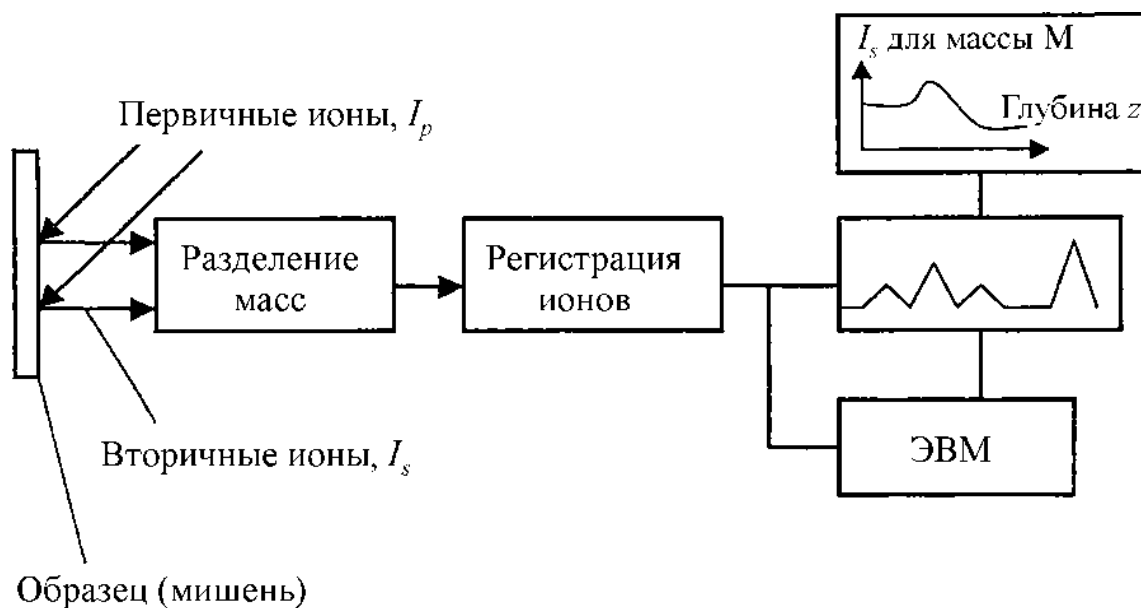


Рис. 1. Принципиальная схема метода ВИМС

На начальных этапах сканирования выход СН-групп из открытых пор значителен и вносит вклад в определяемые значения диффузионных параметров, существенно повышая значения коэффициента диффузии и понижая значения энергии активации, что связано с разрушением пор в образцах при взаимодействии с пучком. Вскрытие закрытых пор ведет к изменению эффективного коэффициента диффузии.

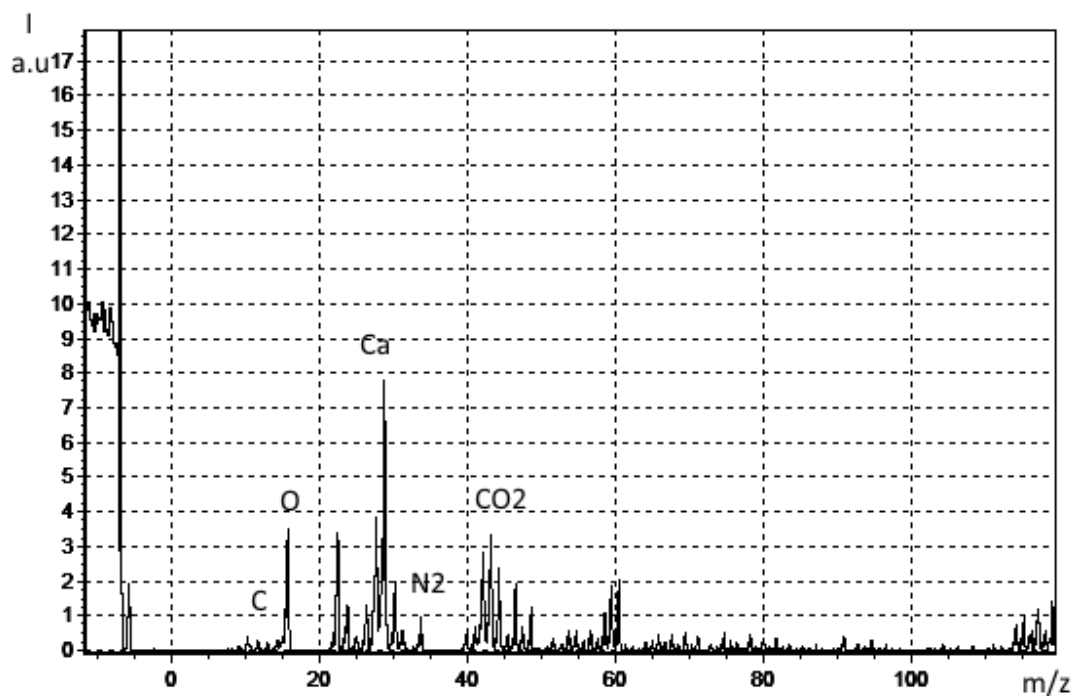


Рис. 2. Масс-спектр угля ДГ шахты «Кураховская»

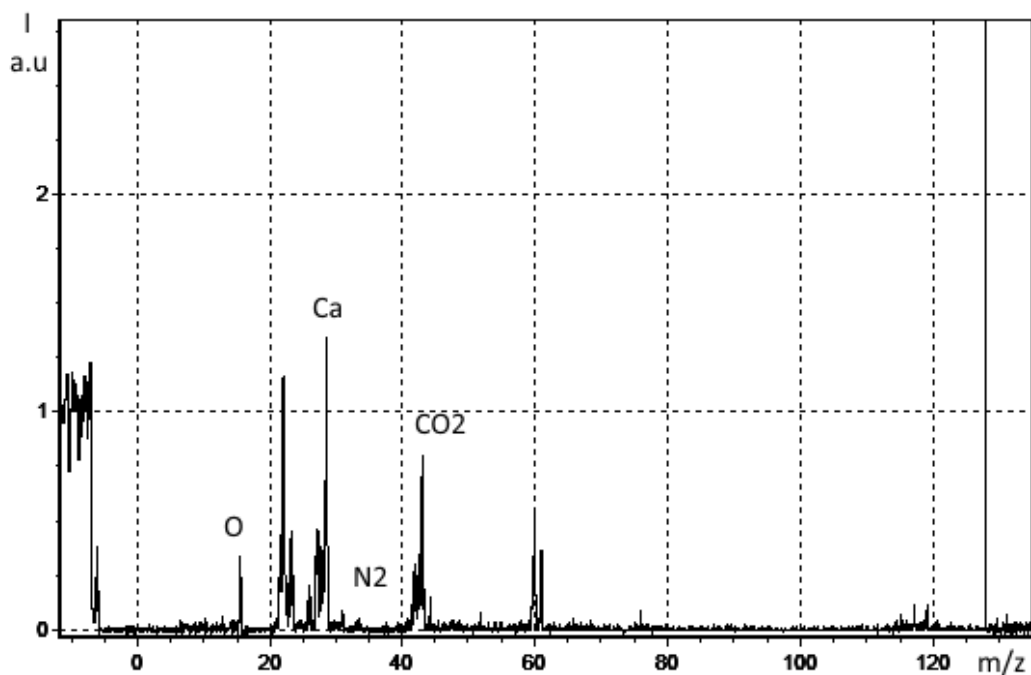


Рис. 3. Масс-спектр угля ДГ шахты «Украина»

В углях с нарушенной структурой содержание кислорода, водорода, воды и СН-групп намного выше (рис. 2). В этих углях практически полностью отсутствуют примеси в виде железа, свинца, калия, никеля. Также в этих образцах присутствуют ароматические соединения: бензол, нафталин, толуол, ацетилен, этан. Выход СН-групп происходит в два этапа: сначала уходят комплексы с поверхностных слоев, затем происходит разложение молекулярной структуры угля.

В углях с меньшей степенью нарушенности содержание минеральных включений, металлов и остатков маточного раствора больше, чем в более нарушенных образцах (рис. 3), а количества воды, водорода, кислорода и СН-групп - меньше. Содержание CO, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> с ростом глубины сканирования уменьшаются. Отсутствие некоторых ароматических и алифатических соединений в спектрах по сравнению с нарушенными углями связано, возможно, с особенностями процесса углеобразования. Кроме того, для ненарушенных образцов наблюдается следующая закономерность: с увеличением глубины сканирования увеличивается выход «чистых» элементов - водорода, кислорода и уменьшается выход СН-групп.

Для тех же углей была исследована кинетика десорбции метана. Исследования проводились на экспериментальной установке [10] непрерывным методом ЯМР широких линий на ядрах водорода <sup>1</sup>H. Преимущество данного метода заключается в том, что он позволяет получить информацию о том, как меняется содержание метана в различных фазовых состояниях в угле в процессе десорбции из образца. (О фазовых состояниях метана см. [7].) Подготовка образцов, а также методика проведения экспериментов были аналогичны [11].

Полученные экспериментальные зависимости десорбции метана из экспериментальных образцов представлены на рис. 4 и 5.

Как и следовало ожидать, отмеченные выше различия для этих углей одной марки в элементном составе и нарушенности структуры привели к значительным различиям кинетики десорбции метана из них. Если для угля с более нарушенной структурой шахты «Кураховская» десорбция метана закончилась менее чем за 6 часов, то для менее нарушенного угля из шахты «Украина» десорбция продолжалась более 27 часов, а сорбционная поверхность данного угля была меньше, чем для угля шахты «Кураховская» (табл. 1).

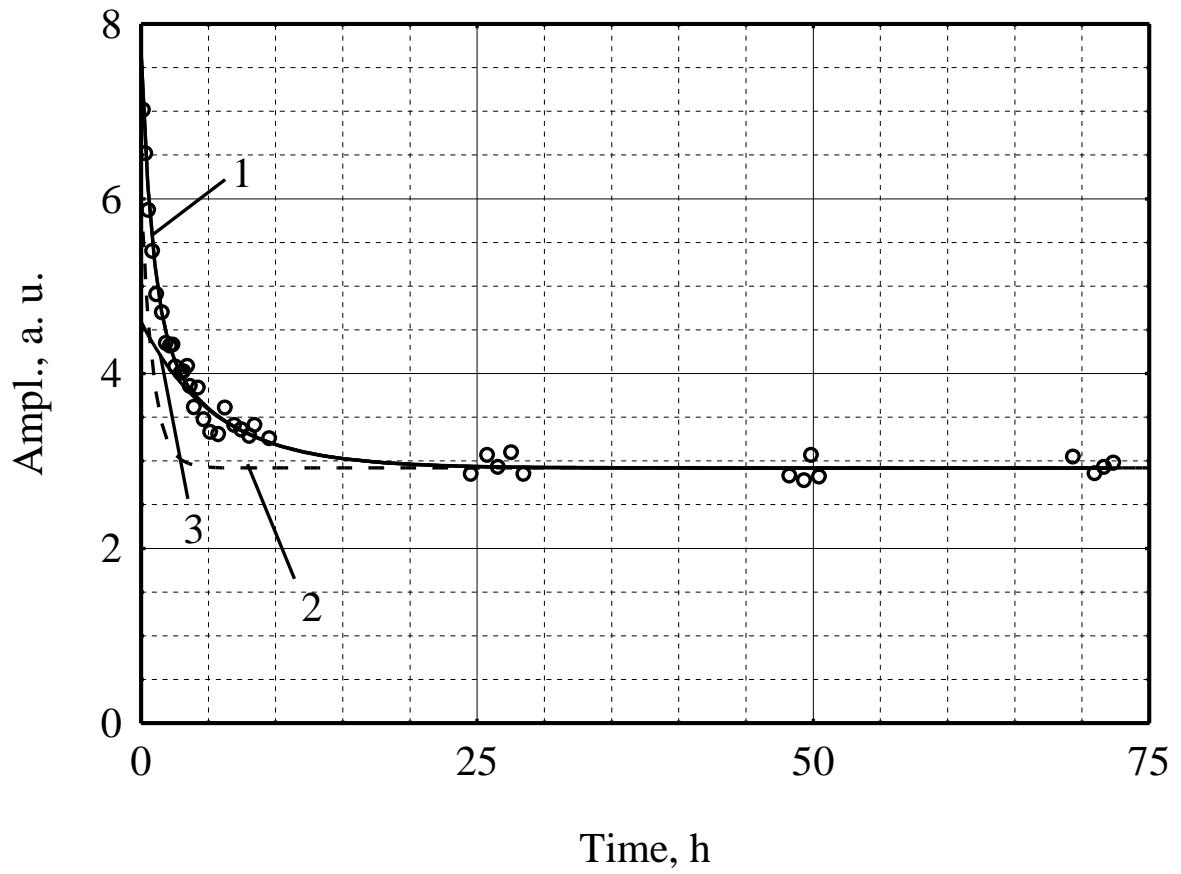


Рис. 4. Десорбция метана из угля ДГ шахты «Кураховская»

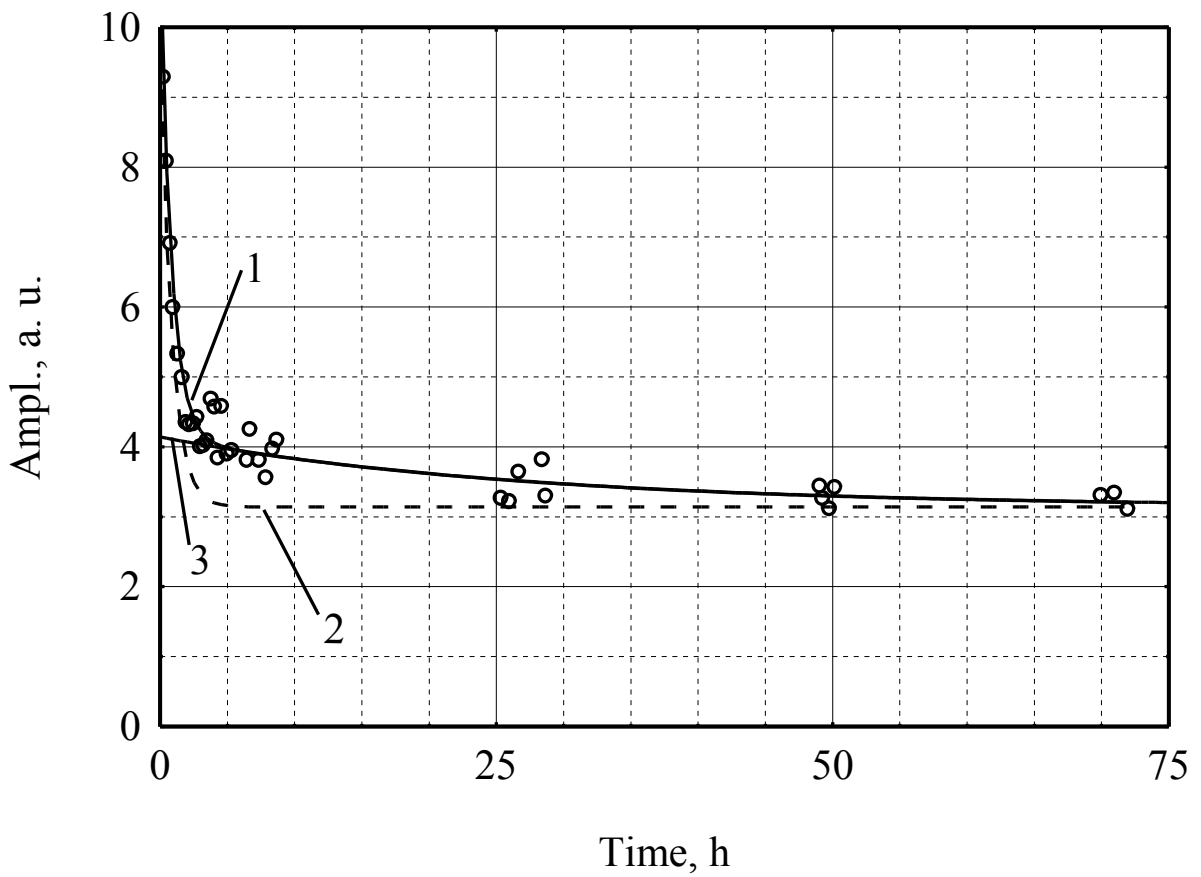


Рис. 5. Десорбция метана из угля ДГ шахты «Украина»

Это говорит о то, что в угле шахты «Украина» значительно больше метана находится в закрытой пористости и растворено в угольном веществе по типу твёрдого раствора, что увеличивает длительность диффузионной составляющей процесса десорбции.

Экспериментальные зависимости, описывающие десорбцию метана из образцов (точки на графиках) аппроксимированы суммой двух экспонент:

$$y = a \exp\left(-\frac{x}{t_1}\right) + b \exp\left(-\frac{x}{t_2}\right) + k,$$

где  $a$ ,  $b$  - амплитуды,  $k$  - сдвиг по оси ординат,  $t_1$  и  $t_2$  - характерные времена десорбции, относящиеся к фильтрационному и диффузионному процессам.

На рисунках 4 и 5 кривые 1 описывают суммарный процесс десорбции метана, кривые 2 характеризуют быстрый процесс фильтрации из открытых пор и трещин, а кривые 3 отражают более длительный процесс диффузии метана из закрытой пористости и твёрдого раствора. Результаты аппроксимации следующие: для угля ДГ шахты «Кураховская»  $a=3,06$ ,  $b=1,68$ ,  $t_1=0,85$  часа и  $t_2=5,48$  часа,  $k=2,92$ ; для угля ДГ шахты «Украина»  $a=6,89$ ,  $b=1,00$ ,  $t_1=0,845$  часа и  $t_2=27,2$  часа,  $k=3,14$ .

Из этих данных, в частности, следует, что характеристики открытой трещиновато-пористой структуры для исследованных углей примерно одинаковые, что следует из близости значений времён фильтрации  $t_1$ .

Полученные результаты показывают, что кинетику десорбции флюидов из углей нельзя объяснить наличием только одного механизма выхода газов. Она является следствием суперпозиции двух механизмов: газ путем диффузии из закрытых пор поступает в, частично уже свободные, открытые поры и трещины, в которых он, двигаясь далее к поверхности угля испытывает эффект фильтрации. Поскольку при вязком течении коэффициент фильтрации уменьшается в ходе десорбции, то существует момент времени, когда устанавливается баланс диффузионного и фильтрационного потоков. Таким образом, весь процесс десорбции можно условно разделить на две основные фазы: первая – это фаза процессов, предшествующая установлению баланса потоков, вторая – завершающая фаза, когда источником выделяемого углем газа есть только его диффузия. Очевидно, что кинетика выхода газа в этих фазах должна быть различной.

Определение параметров десорбции метана из угля методом ЯМР-спектроскопии имеет важное преимущество перед другими методами, заключающееся в том, что, применив методику [11], можно рассчитать количество метана, находящемся в угле непосредственно в пласте, что позволит использовать полученные результаты для расчета процессов фильтрации метана из неоднородных угольных пластов, исходя из разработанных к настоящему времени различных теоретических моделей, в частности модельных представлений [12].

#### Список литературы

1. Саранчук В.И. Надмолекулярная организация, структура и свойства угля / В.И. Саранчук, А.Т. Айруни, К.Е. Ковалев. – Киев : Наукова думка, 1988. – 192 с.
2. ДСТУ 3472-96 Вугілля буре, кам'яне та антрацит. Класифікація. Введ.: 01.01.98.– К. : Держспоживстандарт України, 1997.– 12 с.
3. Tambach T.J. Molecular Exchange of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in Coal: Enhanced Coalbed Methane on a Nanoscale / T.J. Tambach, J.P. Mathews, F. van Bergen // Energy and Fuels. – 2009. - Vol. 23, Issue 10. - P. 4845–4847.
4. Narkiewicz M.R. Visual Representation of Carbon Dioxide Adsorption in a Low-Volatile Bituminous Coal Molecular Model / M.R. Narkiewicz, J.P. Mathews. - Energy and Fuels. - 2009, Vol. 23, Issue 10. - P. 5236–5246.
5. Гюльмалиев А.М. Молекулярное моделирование структуры и свойств органической массы углей / А.М. Гюльмалиев, С.Г. Гагарин // Химия твердого топлива. – 2010 - № 3. - С. 16–25.
6. Структура и метаноносность ископаемых углей / Е.В. Ульянова, О.Н. Малинникова, М.О. Долгова [и др.] // Химия твердого топлива. – 2016 - № 4. - С. 3-8.
7. Алексеев А.Д. Физика угля и горных процессов / А.Д. Алексеев. – Київ.: НВП «Видавництво «Наукова думка» НАН України», 2010. – 424 с.
8. Чепмен Дж. Практическая органическая масс-спектрометрия / Дж. Чепмен – М.: Мир, 1988. – 218 с.
9. Василенко Т.А. Вторичная ионная масс-спектрометрия тощих и жирных углей донецкого

угольного басейна / Т.А. Василенко, В.А. Ступак, Е.А. Пронский // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. – Вып. 17 / под общ. ред. В.Г. Гринёва. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2014. – С. 20-26.

10. 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 углепородного массива / Под общ. ред. А. Д. Алексеева. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2011 – С. 42 – 53.

11. Алексеев А.Д. Обоснование методики определения количества и фазового состояния метана в углях методом ЯМР / А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков, Т.А. Василенко [и др.] // Вісті Донецького гірничого інституту: Всеукраїнський науково-технічний журнал гірничого профілю / Гол. ред. С.М. Александров. – № 1. – Донецьк : ДонНТУ, 2005. – С. 174-177.

12. Венгеров И.Р. Математическое моделирование фильтрации десорбирующегося метана в неоднородных угольных пластах / И.Р. Венгеров, А.Н. Молчанов, А.А. Камчатный // Физико-технические проблемы горного производства : сб. научн. тр. – Вып. 17 / под общ. ред. В.Г. Гринёва. – Донецк : Ин-т физики горных процессов НАН Украины, 2014. – С. 27-37.

УДК 622.1:622.83

## ФІЗИЧНІ ОСНОВИ МЕХАНІЗМУ НЕОБОРОТНОГО ДЕФОРМУВАННЯ МАСИВУ ГІРСЬКИХ ПОРІД ПІСЛЯ ПЕРЕХОДУ У ПОЗАМЕЖНИЙ СТАН

*Л.М. Захарова, Інститут фізики гірничих процесів НАН України, Україна*

Досліджено дисипативні структури, які виникають у масиві гірських порід після переходу його у позамежний стан. Обґрунтовано методику виявлення вказаних структур й доведено, що вони формуються під дією близької взаємодії породних фрагментів, а також дальнього кооперування їх кластерів під час необоротних зрушень й деформацій зруйнованих порід. Показано, що дисипативні структури виникають як у гірському масиві, так і у системах рамного кріплення, що не сприяє їх стійкості й збереженню несучої спроможності. Обґрунтовано принципи підвищення стійкості виробок й відібрані найбільш перспективні технології для управління вказаними дисипативними структурами.

**Вступ.** Незворотне деформування та зрушення масиву гірських порід починається з їх переходу у позамежний стан після досягнення межі міцності й охоплює широкий діапазон необоротних деформацій, величина яких на кілька порядків перевищує такі, що виникають під час пружного деформування породної товщі. Саме тому протягом незворотної стадії деформування накопичуються основні деформації підземних конструкцій, ґрунтових схилів, які виконують корисну дію (наприклад ущільнення, локальне розвантаження), або породжують небезпеку для оточуючого середовища, підземних споруд та наземних конструкцій і будівель.

Незворотне деформування твердого тіла, і масиву гірських порід зокрема, традиційно розглядали до недавнього часу як перехід до хаосу, що супроводжується руйнуванням кристалічної решітки мінералів, безладного обвалення покрівлі, втрати геологічної структури масиву, що супроводжувалось зростанням ентропії масиву. Проте гірський масив, який знаходиться в активній стадії деформування зазвичай пропускає через себе й перетворює потоки енергії гірського тиску, теплової енергії, а також обмінюється речовинами (наприклад флюїдами) з оточуючим середовищем. Відповідно до законів термодинаміки незворотних процесів [1] такий нерівноважний стан масиву може створювати дисипативні структури, які виникають у наслідок самоорганізації системи, якою у даному випадку є масив гірських порід.

**Стан питання, виділення невирішеної частини проблеми.** Останнім часом набуває поширення новий науковий напрям щодо синергетики процесів, що відбуваються у гірському масиві. Так Паламарчук Т.А., Alkan Н. дослідили взаємодію структурно-фазових процесів та